

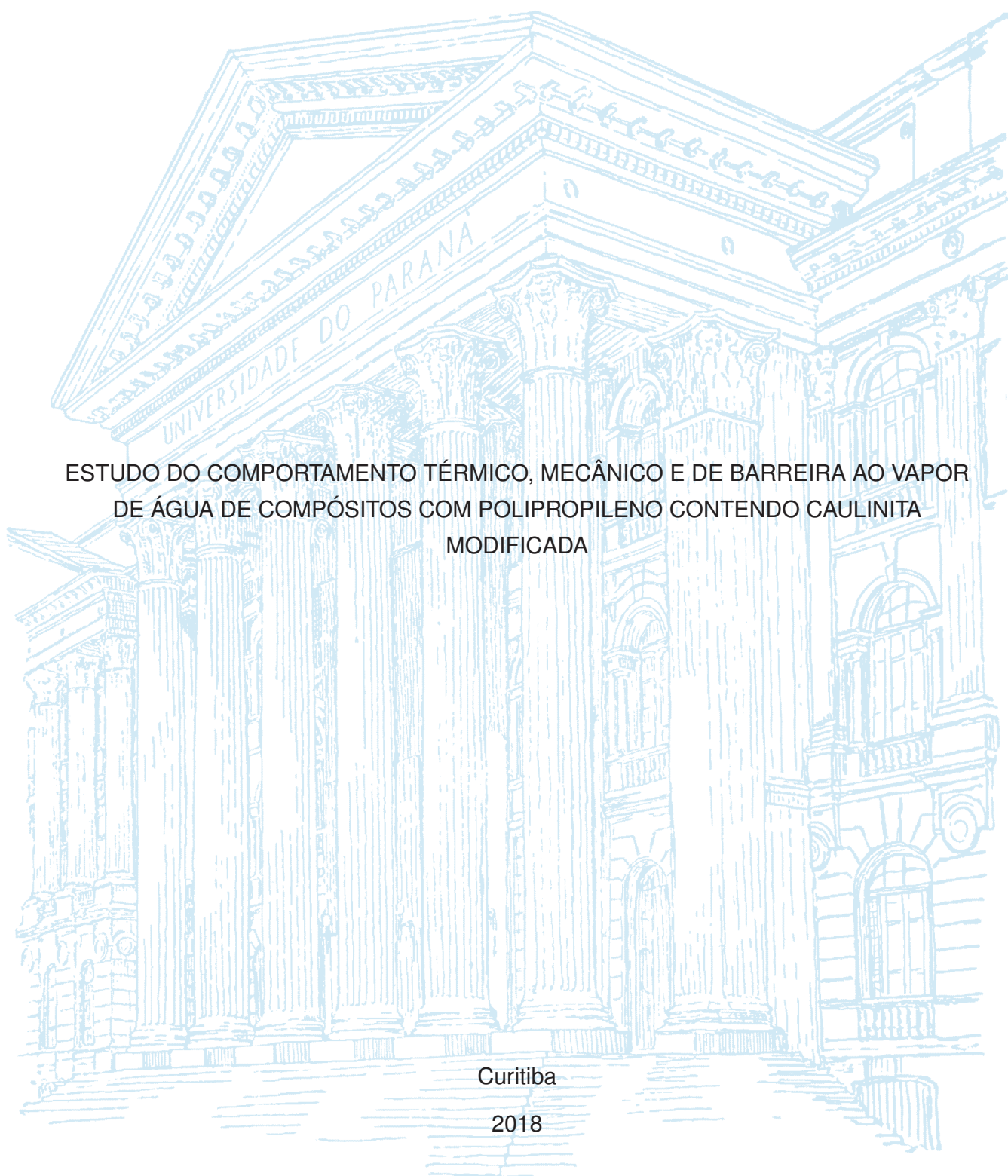
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

Breidi Albach

ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO, MECÂNICO E DE BARREIRA AO VAPOR  
DE ÁGUA DE COMPOSTOS COM POLIPROPILENO CONTENDO CAULINITA  
MODIFICADA

Curitiba

2018



Breidi Albach

ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO, MECÂNICO E DE BARREIRA AO VAPOR  
DE ÁGUA DE COMPÓSITOS COM POLIPROPILENO CONTENDO CAULINITA  
MODIFICADA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração em Química Orgânica, Setor de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Paraná, como parte das exigências para a obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Ronilson Vasconcelos Barbosa  
Co-orientador: Daniel da Silveira Rampon

Curitiba

2018

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR  
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

A325e

Albach , Breidi

Estudo do comportamento térmico, mecânico e de barreira ao vapor de água de compósitos com polipropileno contendo caulinita modificada / Breidi Albach . – Curitiba, 2018.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas e da Terra, Programa de Pós-Graduação em Química, 2018.

Orientador: Ronilson Vasconcelos Barbosa – Coorientador: Daniel da Silveira Rampon . -

1. Polipropileno. 2. Caulinita. 3. Barreira ao vapor de água. 4. compósitos. I. Universidade Federal do Paraná. II. Barbosa , Ronilson Vasconcelos. III. Rampon, Daniel da Silveira. IV. Título.

CDD: 620.192

Bibliotecária: Vanusa Maciel - CRB - 9/1928

## TERMO DE APROVAÇÃO

### ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO, MECÂNICO E DE BARREIRA AO VAPOR DE ÁGUA DE COMPOSTOS COM POLIPROPILENO CONTENDO CAULINITA MODIFICADA

por

Breidi Albach

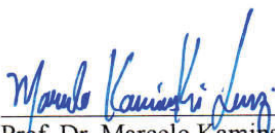
Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de  
Pós-Graduação em Química, pela banca composta por:



Prof. Dr. Ronilson Vasconcelos Barbosa  
Orientador  
Dep. de Química – UFPR



Prof.ª Dr.ª Juliana Regina Kloss  
Dep. Acadêmico de Química e Biologia – UTFPR



Prof. Dr. Marcelo Kamiński Lenzi  
Dep. de Eng. Química – UFPR



Prof.ª Dr.ª Sônia Faria Zawadzki  
Dep. de Química – UFPR



Prof. Dr. Claudiney Soares Cordeiro  
Dep. de Química – UFPR

17 de agosto de 2018



*"Dedico este trabalho aos meus pais  
Rubens e Adenilde Albach e minha esposa  
Liliane de Paula Silva por todo apoio e amor incondicional."*

## **AGRADECIMENTOS**

Ao professor Ronilson Vasconcelos Barbosa pela orientação, paciência, amizade e confiança;

Ao professor Daniel da Silveira Rampon pela coorientação, e por permitir colaborar em seus projetos de pesquisa;

A professora Sônia Faria Zawadzki por todas as contribuições durante o mestrado e doutorado;

A professora Marilda Munaro por permitir utilizar a estrutura dos Institutos LACTEC e ao mestre Fábio Scussiato Richart por toda a ajuda durante a preparação dos compósitos;

Ao Doutor Thiago Alessandre Silva, pela amizade, companheirismo e aprendizado;

Ao professor Renan Borsoi Campos pela auxílio com os cálculos moleculares da caulinita;

Aos amigos do Laboratório de Polímeros e Catálise (LAPOCA), Pedro, David, Eduardo, Elise, Diego, Gabriel por toda a ajuda, amizade, discussões científicas/ou não e momentos de alegria ("Se não sou eu neste laboratório");

Aos meus pais Rubens Albach e Adenilde Albach, pelo amor, incentivo e apoio incondicional;

À minha esposa Liliane de Paula Silva, por todo amor, paciência, amizade, carinho, compreensão e apoio em todos os momentos;

A todos os funcionários do corpo técnico-administrativo e professores do Departamento de Química da UFPR;

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq – pela concessão da bolsa de doutorado;

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

*“Nada temos a temer quanto ao futuro, a menos que nos esqueçamos como Deus tem nos conduzido no passado.” – Ellen G. White*

## RESUMO

Esta tese relata o estudo do comportamento térmico, mecânico e de barreira ao vapor de água de compósitos contendo caulinita modificada. De acordo com os resultados obtidos a caulinita foi funcionalizada com os agentes compatibilizantes octiltriétoxissilano e isobutiltrimetoxissilano em proporções de 10 e 20% m/m. Análises de difração de raios-X indicaram que não houve alteração do espaçamento basal da caulinita e a espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X permitiu identificar que houve a funcionalização na superfície do mineral. Além da funcionalização a caulinita também foi modificada por meio da intercalação com imidazol em proporções de 10,20,30 e 50% em massa. As análises por difração de raios-X permitiram identificar que a intercalação foi proporcional a quantidade de imidazol no meio alcançando valores de até 92%. Cálculos computacionais realizados aplicando a Teoria do Funcional da Densidade, utilizando o híbrido B3LYP1, combinado com o conjunto de base 6-31+G(d,p) indicaram interações do tipo  $(N)NL \cdots \sigma^*(O-H)$  com valores de 7,29 kcal mol<sup>-1</sup> o que contribuiu altamente com a estabilização do material híbrido formado. Os compósitos foram obtidos por meio de processamento no estado fundido utilizando uma extrusora dupla rosca. Já os filmes obtidos a partir dos compósitos foram preparados utilizando prensagem térmica. Para os compósitos obtidos sem intercalação, ou seja, apenas com a modificação superficial da caulinita, as análises termogravimétricas permitiram caracterizar o aumento da estabilidade térmica em que foi possível observar a influência da natureza do silano na melhoria desta condição sendo dependente da proporção em massa de silano e do tipo de silano utilizado. As análises de calorimetria exploratória diferencial e difração de raios-X indicaram que a compatibilização afetou a cristalinidade dos compósitos atuando como agentes de nucleação, diminuindo o tamanho médio dos cristais do plano  $\alpha$  cristalino. Além disso os ensaios mecânicos de tensão-deformação indicaram que octiltriétoxissilano e isobutiltrimetoxissilano proporcionaram um aumento no Módulo de Young como também um aumento expressivo no alongamento no ponto de ruptura sendo atribuído principalmente a deformações do tipo intra-esferulíticas. As análises de barreira ao vapor de água indicaram que os teores de caulinita, octiltriétoxissilano e isobutiltrimetoxissilano são importantes fatores na permeabilidade ao vapor de água do iPP devido ao aumento do caminho de difusão efetivo e também à melhor compatibilidade interfacial entre o polipropileno e a caulinita. Diante desses resultados, a metodologia desenvolvida neste trabalho foi extremamente importante, pois forneceu novas informações para o desenvolvimento de materiais compósitos constituídos de matriz de PP.

**Palavras-chaves:** Polipropileno, Caulinita, Barreira ao vapor de água, Silanização, Intercalação, Cristalinidade.

## ABSTRACT

This thesis reports the study of thermal, mechanical and water vapor barrier behavior of composites containing modified kaolinite. According to the results, the kaolinite was functionalized with the compatibilizing agents octyltriethoxysilane and isobutyltrimethoxy silane in the ratio of 10 and 20 wt.%. X-ray diffraction analysis showed that there was no change in the basal spacing of kaolinite and X-ray photoelectron spectroscopy allowed the identification of the functionalization of mineral surface. In addition to the functionalization, the kaolinite was also modified by intercalation with imidazole in the ratio of 10,20,30 and 50 wt.%. X-ray diffraction analyzes allowed to identify that the intercalation was proportional to the amount of imidazole achieved values of up to 92 %. Density Functional Theory analysis was performed, using the hybrid B3LYP1, combined with the base set 6-31+G(d, p) indicated interactions of the type (N)NL $\cdots$  $\sigma^*$ (O–H) having values of 7.29 kcal mol $^{-1}$  which contributed greatly to the stabilization of the hybrid material formed. The composites were obtained by melt processing using a twin screw extruder. The films obtained from the composites were prepared using the thermal press. For the composites obtained without intercalation, that is, only with the surface modification of the kaolinite, the thermogravimetric analysis allowed to characterize the increase of the thermal stability of the composites where it was possible to observe the influence of the silane type in the improvement of this condition. Differential scanning calorimetry and X-ray diffraction analysis indicated that compatibilization affected the crystallinity of the composites acting as nucleating agents, decreasing the average size of the crystals of the alpha crystalline plane. In addition, the results obtained from stress-strain tests indicated that octyltriethoxysilane and isobutyltrimethoxy provided an increase in the Young's Modulus as well as an expressive increase in elongation at break being attributed mainly to intra-spherulitic type deformations. Water vapor barrier analyzes indicated that the ratio of kaolinite, octyltriethoxysilane, and isobutyltrimethoxysilane are important factors in the water vapor permeability of the iPP due to the increase in the effective diffusion path and also the better interfacial compatibility between polypropylene and kaolinite. Considering these results, the methodology developed in this work was extremely important, as it provided new information for the development of composite materials constituted of PP matrix.

**Key-words:** Polypropylene, Kaolinite, Water vapor barrier, Silanization, Intercalation, Crystallinity.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Esquema representativo da estrutura molecular da caulinita . . . . .	18
Figura 2 – (A) requisitos de barreira de oxigênio para várias embalagens alimentícias a 23 °C e (B) valores típicos de OTR e WVTR para polímeros comercialmente relevantes com espessura média de 100 µm a 23 °C. (C) Perda inicial de CO <sub>2</sub> em uma garrafa PET contendo refrigerante. Análise realizada a 24 °C e uma pressão de 3 bar. . . . .	21
Figura 3 – Esquema representativo de barreira de um filme polimérico . . . . .	22
Figura 4 – Exemplos de diferentes materiais nanoestruturados heterogêneos. . . .	24
Figura 5 – Ilustração de diferentes estados de dispersão de argilas organofílicas em polímeros com resultados de DRX e MET correspondente. . . . .	24
Figura 6 – Número de artigos publicados segundo a base de dados <i>Web of science</i> com os termos <i>Montmorillonite, barrier, package</i> e <i>kaolinite, barrier, package</i> . . . . .	27
Figura 7 – Estrutura da caulinita mostrando o espaçamento relativo entre as camadas(A); Estrutura cristalina em camadas da caulinita Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> . A célula unitária é indicada pelo quadrado com linhas pretas cheias (B) . .	28
Figura 8 – Depósitos de caulim no Brasil. . . . .	30
Figura 9 – Produtos constituídos de polipropileno . . . . .	31
Figura 10 – Representação da estrutura de um catalisador metalocênico . . . . .	31
Figura 11 – Exemplos de taticidade do polipropileno . . . . .	32
Figura 12 – Tipos de copolímeros de polipropileno . . . . .	33
Figura 13 – Exemplo de processamento de filmes do tipo BOPP . . . . .	33
Figura 14 – Estruturas químicas dos agentes modificadores da Kaol utilizadas no trabalho . . . . .	36
Figura 15 – Rota proposta para a funcionalização superficial da caulinita com IBTMS (esquema 1) e OCTEO (esquema 2). . . . .	40
Figura 16 – Espectro ESCA Al2p, Si2p e O1s para a Kaol, K-OCT10%, K-OCT20%, K-ISO10% e K-ISO20% . . . . .	41
Figura 17 – Padrões de difração de Raios-X da kaol e das amostras funcionalizadas com OCTEO e IBTMS . . . . .	42
Figura 18 – A estrutura plausível para a funcionalização da Kaol com OCTEO . . . .	43
Figura 19 – Imagens obtidas por MEV para a Kaol (a) e para as amostras funcionalizadas K-OCT20% (b) e K-ISO20% (c). . . . .	43

Figura 20 – Padrões de difração de raios X da kaol e dos compostos formados com IMZ com 10, 20, 30 e 50% em massa . . . . .	44
Figura 21 – Padrões de difratometria de raios X de intercalados de Kaol com imidazol (IMZ-50%) em diferentes tempos de intercalação. . . . .	45
Figura 22 – Imagens de MEV da Kaol (A), e os compostos formados com IMZ: IMZ-10% (B), IMZ-20% (C), IMZ-30% (D) e IMZ-50% (E). . . . .	46
Figura 23 – Imagens de TEM da Kaol (A), e os compostos formados com IMZ: IMZ-10% (B), IMZ-20% (C), IMZ-30% (D) e IMZ-50% (E). . . . .	46
Figura 24 – Curvas de TG e DTG da Kaol, e dos compostos formados com IMZ: IMZ-10%, IMZ-20%, IMZ-30% e IMZ-50% . . . . .	47
Figura 25 – Análise de difração de raios-X obtido após 72h lavagem com etanol em soxhlet . . . . .	48
Figura 26 – <i>Clusters</i> da lamela de silício (A) e alumínio (B) da caulinita evidenciando sua região externa. . . . .	49
Figura 27 – Estrutura otimizada do IMZ no <i>cluster</i> da lamela de silício (em três diferentes ângulos de imagem) e ligação de hidrogênio do tipo N–H···O . . .	50
Figura 28 – Estrutura otimizada do IMZ no <i>cluster</i> da lamela de alumínio (em três diferentes ângulos de imagem) e distância (Å) da ligação de hidrogênio do tipo O–H···N . . . . .	51
Figura 29 – Esquema representativo das estruturas $\alpha$ e $\beta$ do iPP . . . . .	54
Figura 30 – Relação da intensidade de difração para os planos [(040)/(110)]. . . . .	55
Figura 31 – Tamanho aparente dos cristais nos planos (110) e (040) obtidos a partir das análises de DRX para o iPP, para os compósitos contento kaol e kaol funcionalizada com OCTEO e IBTMS . . . . .	56
Figura 32 – Índice K para as amostras contendo Kaol modificada com OCTEO e IBTMS	57
Figura 33 – Resultados obtidos a partir das curvas de tensão-deformação para o iPP, para os compósitos contento kaol e kaol funcionalizada com OCTEO e IBTMS . . . . .	58
Figura 34 – Imagens obtidas por MEV em região selecionada (quadrado vermelho) dos corpos de prova de PP e para as amostras contendo Kaol funcionalizadas após a solicitação mecânica. . . . .	59
Figura 35 – Esquema da formação dos lamelas tipo $\alpha$ para o iPP <sup>1</sup> : (a) processos frágeis e dúcteis sob solicitação mecânica e (b) Modelo de crescimento epitaxial . . . . .	61
Figura 36 – Resultados obtidos a partir da análise de barreira ao vapor de água (WVP) para o iPP, para os compósitos contento Kaol e Kaol funcionalizada com OCTEO e IBTMS . . . . .	62
Figura 37 – Ilustração da barreira no caminho de difusão de moléculas de água imposta pela caulinita . . . . .	62



Figura 38 – Imagem evidenciando a formação de bolhas nos filmes contendo Kaol intercalada com IMZ-50% obtidos após prensagem térmica . . . . .	63
Figura 39 – Pontos de tensão causadas por bolhas em matrizes poliméricas . . . . .	63
Figura 40 – Análise termogravimétrica para a amostra IMZ-50% . . . . .	64
Figura 41 – Micrografias obtidas por MEV do iPP e dos compósitos com e sem compatibilizante . . . . .	80
Figura 42 – Curvas de TG e DTG para o iPP e para os compósitos K5, K10, K15 . . . . .	81
Figura 43 – Curvas de TG e DTG para os compósitos K5O10, K10O10, K15O10, K5O20, K10O20 e K15O20 . . . . .	81
Figura 44 – Curvas de TG e DTG para os compósitos K5I10, K10I10, K15I10, K5I20, K10I20 e K15I20 . . . . .	82
Figura 45 – DSC aquecimento e resfriamento curvas para iPP e compósitos com e sem compatibilizante. . . . .	82
Figura 46 – Espectros de difração de raios-X para o iPP (a) e compósitos com e sem compatibilizante. . . . .	83
Figura 47 – IVTF-ATR para o iPP e para as amostras contendo Kaol funcionalizada . . . . .	84
Figura 48 – Ensaio de tensão-deformação para o iPP e para as amostras funcionalizadas com OCTEO e IBTMS . . . . .	85

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Seletividade a permeação para alguns filmes poliméricos . . . . .	22
Tabela 2 – Alguns trabalhos pioneiros na química de intercalação da Kaol . . . . .	29
Tabela 3 – Permeação para nanocompósitos polímero/argila . . . . .	29
Tabela 4 – Código das amostras e a formulação de cada compósito . . . . .	38
Tabela 5 – Otimização das condições de intercalação do IMZ . . . . .	44
Tabela 6 – Análise termogravimétrica do iPP e compósitos com e sem compatibilizante . . . . .	52
Tabela 7 – Propriedades térmicas do iPP e dos compósitos com e sem compatibilizante obtidas a partir das curvas de DSC . . . . .	53
Tabela 8 – Posições e atribuições das bandas de vibração IVTF-ATR do PP e amostras contendo Kaol modificado . . . . .	57

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

iPP	Polipropileno isotático
BOPP	Polipropileno biaxialmente orientado
kaol	Caulinita
MMT	Montmorillonita
EVOH	Poli(etileno-co-álcool vinílico)
PVOH	Poli(álcool vinílico)
WVP	Permeação ao vapor de água
OCTEO	<i>n</i> -Octiltrietoxissilano
IBTMS	Isobutiltrimetoxissilano
IMZ	Imidazol
OTR	Taxa de transmissão de oxigênio
WVTR	Taxa de transmissão de vapor d'água
TR	Taxa de transmissão
NPC's	Nanocompósitos poliméricos
VDAC	Cloreto vinil-benzil-dodecil amônio
PA6	Nylon 6
CCP	Carbonato de Cálcio Precipitado
EPDM	Etileno-Propileno-Dieno
MFI	Índice de Fluidadez
NMF	N-metil formamida
DMSO	Sulfóxido de dimetila
G	Grafeno
PET	Polietileno tereftalato
D	Coeficiente de difusão

S	Solubilidade
TR	Taxa de transmissão
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
DRX	Difração de raios - X
PEO	Poli(óxido de etileno)
HDPE	Polietileno de alta densidade
PVA	Poliacetato de vinila
PA6	Poliaramida 6
KOAc	Acetato de Potássio
MAO	Metilaluminoxano
$T_g$	Temperatura de transição vítrea
ESCA	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X
HPC	<i>High Performance Computing</i>
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
ACS	Tamanho aparente do cristal
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>17</b>
<b>2</b>	<b>Revisão Bibliográfica</b>	<b>20</b>
2.1	Aspectos gerais das embalagens alimentícias poliméricas	20
2.2	Propriedade de barreira de um polímero	21
2.3	Nanocompósitos Poliméricos	23
2.4	Polipropileno e suas propriedades térmicas e mecânicas	30
<b>3</b>	<b>Objetivos</b>	<b>35</b>
3.1	Objetivo geral	35
3.2	Objetivos específicos	35
<b>4</b>	<b>Materiais e Métodos</b>	<b>36</b>
4.1	Materiais	36
4.2	Procedimento para a funcionalização da Kaol	36
4.3	Procedimento geral para a intercalação de IMZ em Kaol	37
4.3.1	Métodos de cálculo	37
4.4	Preparação dos nanocompósitos	37
4.5	Métodos de caracterização	38
<b>5</b>	<b>Resultados e Discussão</b>	<b>40</b>
5.1	Funcionalização da superfície da Caulinita	40
5.2	Intercalação da Kaol com IMZ	43
5.2.1	Estudo teórico da intercalação da Kaol com IMZ	49
5.2.1.1	Construção de <i>clusters</i> com carga zero	49
5.2.1.2	Interação do IMZ com as lamelas da caulinita	49
5.3	Propriedades dos compósitos	51
5.3.1	Comparação da estrutura e morfologia	51
5.3.2	Comportamento térmico e estrutura cristalina dos compósitos iPP	52
5.3.3	Propriedades de tensão	58
5.3.4	Avaliação das propriedades de barreira ao vapor de água	61
5.3.5	Compósitos contendo Kaol intercalada com IMZ	63
<b>6</b>	<b>Conclusões</b>	<b>65</b>
	<b>Referências</b>	<b>67</b>

<b>Apêndices</b>	<b>79</b>
<b>APÊNDICE A Microscopia Eletrônica de Varredura . . . . .</b>	<b>80</b>
<b>APÊNDICE B Análises térmicas . . . . .</b>	<b>81</b>
<b>APÊNDICE C Espectros de difração de raios-X . . . . .</b>	<b>83</b>
<b>APÊNDICE D Análise IVTF-ATR . . . . .</b>	<b>84</b>
<b>APÊNDICE E Ensaios mecânicos . . . . .</b>	<b>85</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O polipropileno (PP) é um dos materiais mais utilizados na indústria de embalagens devido ao seu baixo custo e interessantes propriedades mecânicas e térmicas.<sup>1-3</sup> No entanto, esforços tem sido feitos para a melhoria de suas propriedades frente à barreira de água em comparação com outras matrizes poliméricas como o PET, que é atualmente um dos materiais mais utilizados no envase de bebidas.<sup>4</sup> Em comparação com PET, o PP pode ser considerado um material promissor devido à sua boa estabilidade térmica, favorecendo procedimentos como tratamento térmico e esterilização de conteúdos.<sup>5</sup> Portanto, melhorar as propriedades de barreira ao vapor de água neste polímero é de grande interesse industrial.<sup>6</sup>

Para superar esses problemas, diferentes sistemas foram investigados. Entre estes sistemas podemos citar: blendas poliméricas,<sup>6-8</sup> nanocompósitos poliméricos,<sup>9-11</sup> e filmes laminados preparados a partir de processos de coextrusão.<sup>12-14</sup> Entre estes sistemas os nanocompósitos são considerados uma alternativa atraente no estudo de propriedades de barreira pois além da possibilidade de reciclagem e à redução dos custos de processamento confere ao produto final melhores propriedades mecânicas e térmicas.<sup>15,16</sup> No Brasil, de acordo com a prefeitura de São Paulo, embalagens laminadas e embalagens do tipo BOPP (polipropileno biorientado) devido ao pouco valor do produto no mercado de reciclagem e das dificuldades com a limpeza acabam sendo descartados e jogados em lixo comum.<sup>17</sup>

As propriedades de barreira ao vapor de água do polipropileno podem ser significativamente melhoradas pela inclusão de (nano)materiais que apresentem características adequadas para impedir e/ou alterar o caminho de difusão das moléculas do gás-líquido penetrante.<sup>18</sup> Os (nano)materiais mais utilizados para este objetivo são: montmorillonita (MMT), caulinita (kaol) e grafeno (G) pois, possuem alta razão aspecto,<sup>i</sup> que conferem aos excelentes propriedades mecânicas, elétricas e térmicas.<sup>15</sup> Além disso, a adição destes (nano)materiais dificultam a mobilidade das cadeias poliméricas por meio de interações interfaciais, que fornecem menor volume livre disponível para a difusão das moléculas de vapor e/ou gás.<sup>2</sup> Estudos sugerem que a chave para a obtenção destes materiais com excelentes propriedades de barreira ao vapor de água, é melhorar as interações interfaciais entre o (nano)material e a matriz de polimérica, com a orientação da superfície perpendicular à direção do caminho de difusão do gás/líquido penetrante.<sup>18-21</sup>

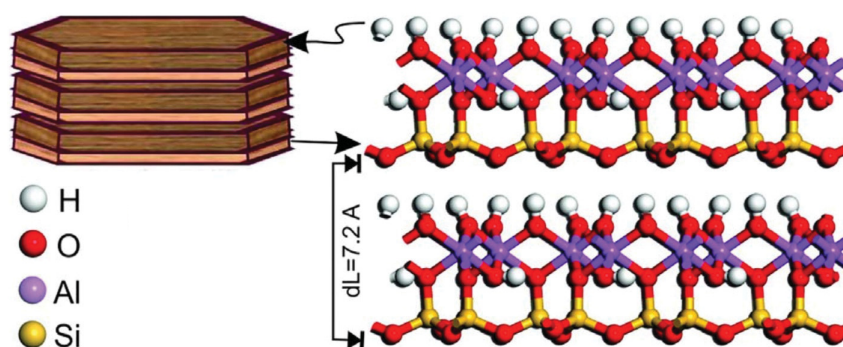
Entre os vários materiais já citados, a caulinita é um mineral de interesse, devido às suas propriedades intrínsecas, como estabilidade química e térmica, fácil processamento,

<sup>i</sup> A razão de aspecto é a proporção da menor dimensão para a maior dimensão. Para materiais lamelares, a razão de aspecto é a relação entre a espessura e o diâmetro.



recurso abundante e baixo custo que permite sua aplicação em diversos setores como na indústria de papel, cerâmica e tintas.<sup>22</sup> A caulinita (Figura 1), possui fórmula molecular  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , sendo um aluminossilicato lamelar dioctaédrico.<sup>23</sup> Este mineral do tipo 1:1 possui uma área superficial entre  $10\text{-}20 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  e baixa capacidade de troca iônica.<sup>24</sup> O Brasil é hoje um dos grandes produtores mundiais de caulim<sup>ii</sup> processados industrialmente em uma quantidade da ordem de 2,5 milhões de toneladas por ano.<sup>25</sup> Doze companhias são responsáveis por cerca de 97% da produção brasileira; a maior produtora é a CADAM - Caulim da Amazônia Ltda. com uma produção de cerca de 380000 t/ano, seguida pela ECC do Brasil Mineração Ltda. (130000 t/ano) e pela Empresa de Mineração Horii (120000 t/ano).<sup>25</sup>

Figura 1 – Esquema representativo da estrutura molecular da caulinita



Fonte: O autor (2018)

Estudos demonstraram a aplicação de caulinita em compósitos iPP, sendo a maioria destes trabalhos concentrados na avaliação das propriedades de retardamento a chama,<sup>20,26–30</sup> não havendo uma discussão detalhada sobre as propriedades de barreira ao vapor de água. Alguns estudos sobre o uso de caulinita como barreira ao vapor de água empregam matrizes de poli(etileno-co-álcool vinílico) (EVOH),<sup>31,32</sup> borracha<sup>33</sup> e poli(álcool vinílico) (PVOH)<sup>34</sup> no entanto, a avaliação desta propriedade em poliolefinas é menos relatada devido a baixa compatibilidade interfacial.<sup>35</sup>

Para sanar este problemas, os organossilanos têm sido amplamente empregados para a funcionalização de matrizes inorgânicas a fim de melhorar as interações interfaciais. Quando os organossilanos são ligados quimicamente na superfície de um argilomíneral, em um compósito, duas interfaces podem ser produzidas: a interface argila/silano e a interface silano/matriz polimérica. Assim, este mecanismo pode promover a adesão interfacial, devido à interação dos grupos laterais dos silanos com a matriz polimérica.<sup>36</sup>

Nesse cenário apresentado, a investigação do efeito de modificadores em kaol aplicado a matriz de iPP é de suma importância, pois possibilitará a criação de um novo produto com potencial para maximizar as propriedades mecânicas, térmicas e de barreira

<sup>ii</sup> Caulim ou caulino é um minério composto de silicatos hidratados de alumínio, como a caulinita e a haloisita

ao vapor de água do iPP, bem como o desenvolvimento de um material que cause menos dano ao meio ambiente. Portanto, a meta deste trabalho foi produzir nanocompósitos de iPP/kaol avaliando o efeito da intercalação e compatibilização da kaol nas propriedades morfológicas, mecânicas, térmicas e de barreira ao vapor de água. Primeiramente a kaol foi funcionalizada com octiltrietoxissilano (OCTEO) e isobutiltrimetoxissilano (IBTMS), que atuaram como agente compatibilizante entre a caulinita e o polipropileno. Na segunda etapa, a kaol foi intercalada com imidazol (IMZ). Em todos os casos, foram avaliadas as condições de processamento, quantidade e características dos compatibilizantes.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 ASPECTOS GERAIS DAS EMBALAGENS ALIMENTÍCIAS POLIMÉRICAS

Os materiais poliméricos são muito atraentes para substituir materiais tradicionalmente utilizados como embalagens devido ao seu menor preço, natureza inerte (poliolefinas) e propriedades mecânicas interessantes. Um estudo de Franklin e colaboradores indicou que a indústria de alimentos participa em torno de 38% no mercado de embalagens plásticas flexíveis.<sup>37</sup>

Dentro desta categoria, as três principais subcategorias que exigem embalagens plásticas flexíveis incluem produtos à base de carne (16%), produtos cozidos (13%) e lanches (11%).<sup>37</sup> Além disso, o uso de plásticos em embalagens de alimentos pode reduzir significativamente os gastos com material, energia e efeito estufa, em relação aos materiais metálicos e cerâmicos. Por exemplo, os plásticos empregados no envasamento de bebidas representam uma economia anual de energia de cerca de  $1,2 \cdot 10^{11}$  MJ e diminuição das emissões de CO<sub>2</sub> em  $9,7 \cdot 10^6$  t.<sup>37,38</sup>

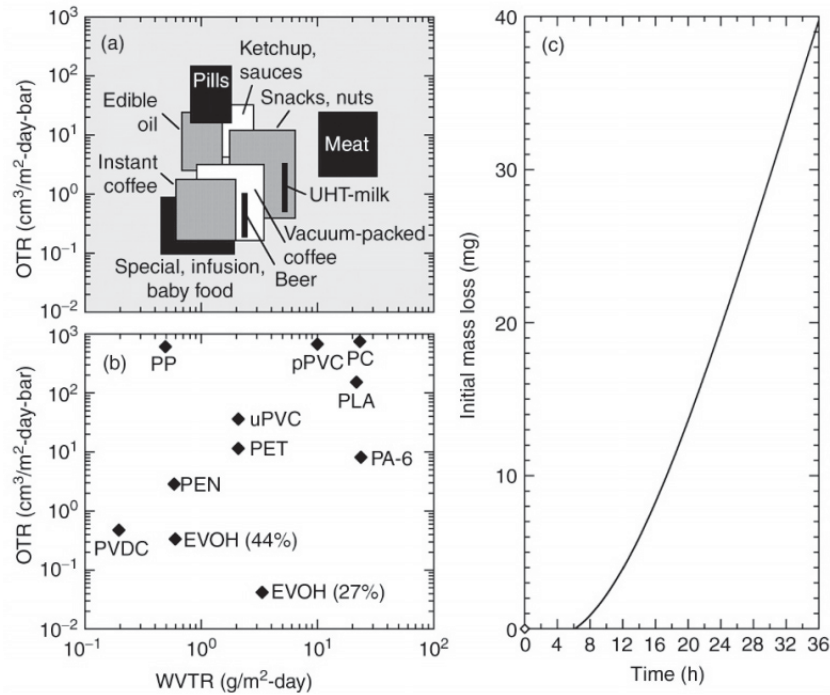
As embalagens alimentícias e de uso médico devem ser projetadas com altas propriedades de barreira contra gases reativos, como oxigênio, e contra vapores de água. De acordo com os resultados de Hanika e colaboradores apresentado na Figura 2 (A) e (B), a taxa de transmissão de oxigênio (OTR) e a taxa de transmissão de vapor de água (WVTR) necessária para a maioria dos produtos alimentares deve situar-se entre 0,1 e 30 cm<sup>3</sup>.m<sup>-2</sup>.dia.bar, também sendo um fator que depende da sensibilidade do alimento ao oxigênio e à umidade.<sup>39</sup> Por exemplo, alimentos para bebês são mais suscetíveis à oxidação do que, por exemplo, ketchup e nozes. Embora, o polietileno tereftalato (PET) seja amplamente utilizado como substituto das garrafas de vidro tradicionais, suas propriedades de barreira também são inferiores e promovem uma vida útil de prateleira significativamente menor. De acordo com o trabalho de Ray e colaboradores<sup>40</sup> o dióxido de carbono pressurizado permeia através das garrafas convencionais de refrigerante PET, resultando em uma perda de massa de  $\simeq 20$  mg após 24 h. Após um ano, a massa de CO<sub>2</sub> restante diminui em 75% Figura 2 (C).

Com base nestas informações, apesar de possuir certas vantagens, os materiais poliméricos ainda permanecem inferiores em termos de desempenho de barreira. Assim, o desenvolvimento de novas estratégias economicamente viáveis para melhorar as propriedades de barreira dos polímeros para ampliar o transporte e a vida útil dos alimentos tornou-se um importante objetivo no ramo tecnológico.

A seguir, serão abordados alguns aspectos importantes sobre o mecanismo geral de permeação, bem como, os fatores que afetam e podem melhorar as propriedades de

barreira de um polímero.

Figura 2 – (A) requisitos de barreira de oxigênio para várias embalagens alimentícias a 23 °C e (B) valores típicos de OTR e WVTR para polímeros comercialmente relevantes com espessura média de 100 µm a 23 °C. (C) Perda inicial de CO<sub>2</sub> em uma garrafa PET contendo refrigerante. Análise realizada a 24 °C e uma pressão de 3 bar.



Fonte: Hanika et al (2003)<sup>39</sup>

## 2.2 PROPRIEDADE DE BARREIRA DE UM POLÍMERO

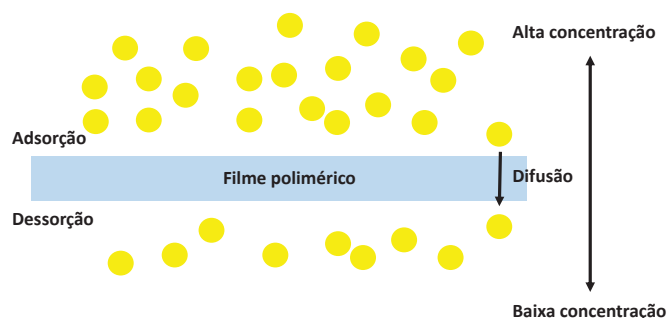
A propriedade de barreira de um polímero refere-se à sua capacidade de impedir que um permeante se difunda através dele. A avaliação quantitativa das propriedades de barreira de um material plástico é normalmente associada ao conceito de permeabilidade que é definida como a quantificação da transmissão do permeado, gás ou vapor, através de um material.<sup>41</sup> Este mecanismo de permeação envolve três etapas: adsorção, difusão e dessorção do polímero como mostrado na Figura 3 e pode ser definido como o produto do coeficiente de difusão (D) e da solubilidade (S) (Equação 2.1).<sup>41</sup>

$$P = S \cdot D \quad (2.1)$$

A taxa de transmissão (TR) na qual um gás, vapor ou líquido passa através de um filme polimérico geralmente é usada para avaliar as propriedades da barreira. A TR pode ser definida como a quantidade de gás por unidade de área e tempo que permeia em materiais plásticos sendo controlada por propriedades individuais de cada polímero, as espécies permeantes e as condições ambientais dentro e fora da embalagem.<sup>42</sup> Vale

ressaltar que, uma vez que a espessura e o tempo podem afetar significativamente o TR, o coeficiente de permeabilidade é dependente de alguns fatores como a taxa de uma quantidade de permeante que passa através de um filme polimérico em um determinado tempo, área superficial e a diferença de pressão em ambos os lados da amostra.<sup>42</sup>

Figura 3 – Esquema representativo de barreira de um filme polimérico



Fonte: O autor (2018)

A polaridade da molécula também afeta a capacidade de barreira em um filme polimérico. Por exemplo, moléculas polares são facilmente adsorvidas na superfície de polímeros que possuem grupos polares (ex. EVOH, PVOH).<sup>42</sup> As interações específicas entre grupos funcionais polares conduzem a adsorções e permeabilidade a água muito elevadas. Já moléculas não-polares permeiam com uma maior facilidade filmes poliméricos feitos a partir de poliolefinas como polipropileno e polietileno. A Tabela 1, apresenta uma variedade de polímeros que exibem permeabilidades para O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O.<sup>42</sup>

Tabela 1 – Seletividade a permeação para alguns filmes poliméricos

Polímeros	Permeabilidade ao O <sub>2</sub> ( $\times 10^{-7} \cdot \text{mL} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d} \cdot \text{Pa}$ )	Permeabilidade ao CO <sub>2</sub> ( $\times 10^{-7} \cdot \text{mL} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d} \cdot \text{Pa}$ )	Permeabilidade ao N <sub>2</sub> ( $\times 10^{-7} \cdot \text{mL} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d} \cdot \text{Pa}$ )	Permeabilidade ao vapor de água ( $\times 10^{-7} \cdot \text{mL} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d} \cdot \text{Pa}$ )
LDPE	57,6	264	-	0,018
PCL	11,1	-	4,39	0,0027
PLLA	1,17	6,24	0,268	2345

LDPE=Polietileno de baixa densidade; PCL= Policaprolactona; PLLA= Poliacido láctico

Outros fatores que afetam fortemente a TR para alguns polímeros são as condições ambientais, como umidade, temperatura e pressão. Geralmente, é difícil que moléculas gasosas ou líquidas permeiem a região de cristalina dos polímeros. A permeação ocorre apenas no volume livre da região amorfa. O TR da maioria dos polímeros aumenta com o aumento da umidade. Isso ocorre porque a absorção de água das cadeias poliméricas resultam em um ligeiro aumento do volume entre cadeias.<sup>43</sup>

O impacto da temperatura na TR é causado tanto pela molécula permeante como pelo polímero. Um aumento na temperatura corresponde ao movimento mais rápido das partículas e as moléculas podem difundir facilmente, ou seja, uma temperatura mais alta leva a um movimento mais intenso das cadeias de poliméricas, proporcionando assim um maior volume livre para que a molécula permeie.<sup>44</sup> A pressão atua principalmente sobre o

movimento de moléculas gasosas. A pressão faz com que as moléculas permeiem o filme polimérico a velocidades mais altas.<sup>42</sup>

O desenvolvimento de novas técnicas de modificação de polímeros para aplicação em embalagens de alta performance vem crescendo nos últimos anos. As técnicas de modificação incluem a orientação, nanocompósitos, blendas e revestimentos *layer-by-layer*.<sup>42</sup> A orientação é um dos fatores que influenciam diretamente a permeabilidade dos filmes poliméricos. Técnicas que promovem o estiramento podem resultar em um filme altamente orientado levando a uma redução no coeficiente de difusão.<sup>44–46</sup> Esta redução pode ser atribuída a um aumento da cristalinidade durante o alongamento já que permeabilidade ocorre somente na fase amorfa.<sup>47</sup> Para o PP, a permeabilidade ao gás pode ser reduzida após a orientação biaxial do filme (embalagem BOPP).<sup>47</sup> Neste procedimento o filme é estirado em duas direções, resultando em um redirecionamento molecular que promove regiões de maior cristalinidade.<sup>48</sup> Apesar de todos esses resultados, a relação entre orientação e permeabilidade ainda não é bem compreendida pois existem vários fatores que ainda podem estar relacionados com as condições de processamento como a taxa e a temperatura de estiramento e a extensão da deformação.

Outra metodologia que se tornou atraente comparada a embalagens laminadas é a utilização de nanocompósitos poliméricos (NCP's). Problemas típicos como rachaduras e delaminação foram sanados devido a incorporação de materiais em nanoescala em uma matriz polimérica proporcionando um aumento simultâneo tanto nas propriedades físicas como mecânicas. Além disso, o processamento necessário para gerar NCP's em escala industrial é mais simples e barato em relação aos processos de coextrusão e embalagem em alto vácuo proporcionando assim uma rota que até então era inexplorada para melhorar as propriedades de barreira á gases e vapores de água.<sup>42</sup>

## 2.3 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

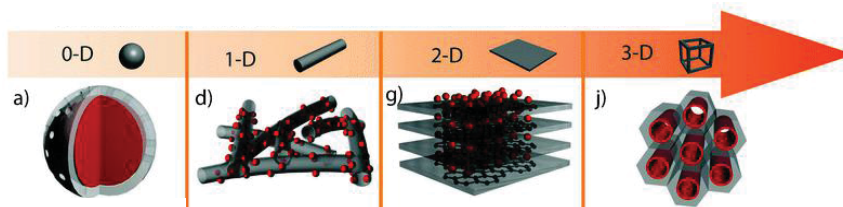
Os nanocompósitos caracterizam-se por ser um material sólido, multifásico, em que uma das fases possui uma, duas ou três dimensões inferiores a 100 nm e podem ser classificados de acordo com a morfologia da fase dispersa.<sup>49</sup> Na Figura 4 podem ser observados diferentes materiais nanoestruturados heterogêneos com base na complexidade estrutural.

A dispersão adequada da carga (fase dispersa) na matriz de polimérica afeta as propriedades de barreira de um polímero de duas maneiras específicas. A primeira é devido à criação de um caminho tortuoso para a difusão das moléculas gasosas e/ou vapores. Como a carga é essencialmente constituída por materiais inorgânicos impermeáveis, as moléculas devem se difundir ao redor deles ao invés de seguir um caminho direto perpendicular à superfície do filme polimérico como resultado tem-se um caminho mais longo para a difusão<sup>42</sup>. A segunda maneira é que as nanopartículas influenciam as propriedades da barreira devido às interações interfaciais entre a matriz polimérica e carga. Se as intera-



ções polímero-carga forem favoráveis, as cadeias poliméricas estão localizadas próximas às nanopartículas diminuindo o volume livre disponível. Assim, torna-se difícil a difusão dessas moléculas através dessas regiões interfaciais.<sup>42</sup>

Figura 4 – Exemplos de diferentes materiais nanoestruturados heterogêneos.

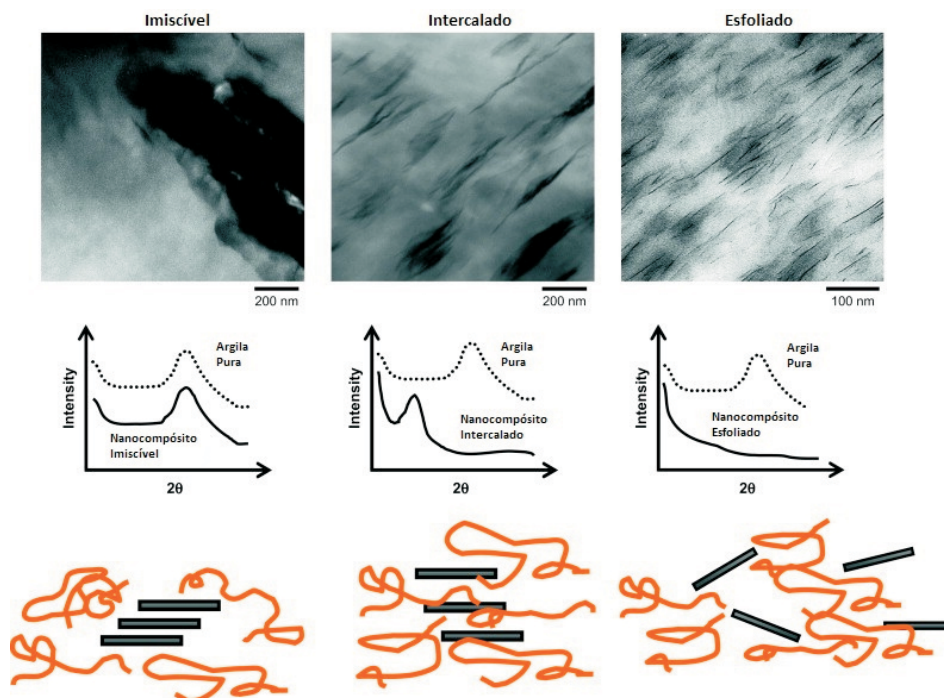


Nanomateriais de dimensão zero (0D), unidimensionais (1D), bidimensionais (2D) e tridimensionais (3D)

Fonte: Adaptado de Liu et. al (2011)<sup>50</sup>

Os argilo minerais são considerados cargas inorgânicas comuns e são usados em muitos estudos devido as suas grandes dimensões laterais (100-1000 nm), importante área de superfície específica ( $800 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ), e alta capacidade de expansão e preço da matéria prima. Os primeiros trabalhos utilizando argilominerais em compósitos poliméricos foram publicados a partir da década de 90 por Usuki<sup>51</sup> e Okada<sup>52</sup> da Toyota R&D que utilizaram poliamida-6 e montmorillonita.<sup>53-55</sup>

Figura 5 – Ilustração de diferentes estados de dispersão de argilas organofílicas em polímeros com resultados de DRX e MET correspondente.



Fonte: Adaptado de Paul et al (2008)<sup>2</sup>

Dependendo do método de preparação e a natureza dos componentes utilizados, incluindo a matriz polimérica, três tipos principais de nanocompósitos podem ser obtidos:



Os imiscíveis, esfoliados e os intercalados. Na Figura 5 são apresentados os exemplos destes tipos de materiais, por meio da análise de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e difração de raios-X (DRX).

Para as estruturas "imiscíveis"(Figura 5), as estruturas do argilo mineral se encontram na forma de tactóides ou agregados, ou seja, sem separação das lamelas.<sup>2</sup> As argilas são naturalmente encontradas como tactóides, que podem conter centenas ou até milhares de folhas empilhadas. As propriedades finais do nanocompósito polímero/argila estão diretamente relacionados com a medida em que esses tactóides de argila permanecem "intactos", esfoliados ou dispersos na matriz polimérica após o processamento.<sup>56</sup> Suter e colaboradores observaram que morfologias na forma de tactóides, diminuem significativamente as propriedades elásticas do compósito.<sup>57</sup> Ratna e colaboradores relataram uma diminuição semelhante no módulo de Young para nanocompósitos PEO/Argila.<sup>58</sup>

As estruturas intercaladas são formadas quando uma única cadeia polimérica (ou às vezes mais) é intercalada entre as camadas do argilomineral. O resultado é uma estrutura com múltiplas camadas, bem ordenadas de matrizes poliméricas e inorgânicas.<sup>3</sup> Por outro lado, as estruturas esfoliadas são obtidas quando as camadas do argilomineral são bem separadas umas das outras e individualmente dispersas na matriz polimérica.<sup>59</sup> A configuração esfoliada ou delaminada é de particular interesse pois intensifica as interações polímero-argila, tornando toda a superfície das lamelas disponíveis para o polímero. Se estas interações forem favoráveis, isso leva à mudanças mais significativas nas propriedades mecânicas e físicas sendo um dos fatores fundamentais para melhorar a propriedade da barreira.

Atualmente, existem três principais métodos para a obtenção de nanocompósitos: (1) Intercalação do polímero em solução; (2) Polimerização *in situ*; e (3) Intercalação no estado fundido. Para a intercalação do polímero ou prepolímero em solução, as camadas do argilomineral são esfoliadas em camadas individuais, utilizando um solvente no qual o polímero é solúvel. É bem conhecido no caso dos argilominerais lamelares, devido às forças de atração, empilham-se em camadas que podem ser dispersas em um solvente adequado. Depois da argila inchar no solvente, o polímero é adicionado a solução e então migra para dentro das camadas do argilomineral. Por fim, remove-se o solvente sob vácuo ou por precipitação, formando assim uma estrutura com características de um nanocompósito. Nesta metodologia, também estão inclusos os nanocompósitos obtidos através de polimerização em emulsão em que os argilominerais são dispersos na fase aquosa. A principal vantagem deste método é que os nanocompósitos podem ser produzidos utilizando polímeros com baixa polaridade. Contudo, esta técnica é de difícil aplicação industrial devido aos problemas ambientais associados com o uso de grandes quantidades de solvente.<sup>3, 60, 61</sup>

A intercalação por polimerização *in situ* foi o primeiro método usado para sintetizar os nanocompósitos de polímero/argila com base em poliamida-6. Nesta técnica, as

estruturas do argilomineral estão inchadas por um monômero líquido ou uma solução de monômero. O monômero migra para as estruturas internas do argilomineral, de modo que a reação de polimerização possa ocorrer entre as estruturas intercaladas. A reação pode ser iniciada por diversas formas: calor, radiação, difusão de um iniciador adequado ou um iniciador fixo em um catalisador dentro da camada intermediária antes da etapa de inchamento pelo monômero. A polimerização produz polímeros de cadeia longa dentro das galerias da argila. Em condições em que as taxas de polimerização intra e extra-galeria são adequadamente equilibradas as camadas do argilomineral são esfoliadas e o material resultante possui uma estrutura desordenada.<sup>3,61</sup>

A intercalação no estado fundido consiste em misturar o argilomineral com a matriz de polimérica no estado fundido. Sob tais condições, se as superfícies das camadas forem compatíveis com o polímero escolhido, o polímero pode formar estruturas intercaladas, ou um nanocompósito esfoliado.<sup>3</sup>

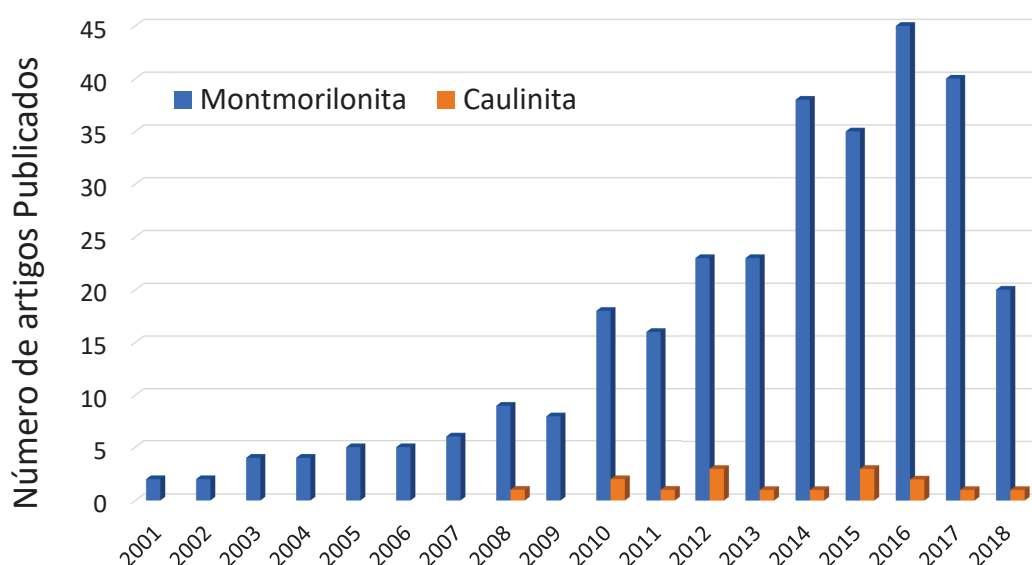
Entre os métodos acima mencionados, a polimerização *in situ* e a intercalação no estado fundido são considerados abordagens comercialmente atraentes para a preparação de nanocompósitos polímero/argila. A intercalação no estado fundido, em particular, apresenta interesse prático, uma vez que esta técnica é ambientalmente favorável, devido à ausência na utilização de solventes orgânicos, além disso, ela é compatível com técnicas de mistura e processamento industrial, tais como extrusão e moldagem por injeção.<sup>62</sup>

As condições de processamento têm um papel fundamental para alcançar altos níveis de esfoliação. Nanocompósitos podem ser formados utilizando uma vasta variedade de dispositivos de cisalhamento, entre os quais as extrusoras com dupla rosca têm provado ser as mais eficazes para a esfoliação e dispersão das camadas do argilo mineral.<sup>63</sup> Em extrusoras dupla rosca, dois padrões de rotação diferentes são possíveis. No padrão de co-rotação os parafusos giram na mesma direção e o material é passado de um parafuso para o outro e segue um caminho sobre e sob os parafusos. Isto proporciona um contato com o canhão da extrusora, o que melhora a eficiência do aquecimento. O caminho também assegura que a maior parte da resina vai ser submetida à mesma quantidade de cisalhamento à medida que passa entre os parafusos e o canhão. No processamento por extrusão com parafuso operando em modo contra-rotatório, os parafusos giram em sentido oposto e, dessa maneira, o material é levado para a junção dos dois parafusos. Uma vez que apenas uma pequena quantidade de material passa entre os parafusos, o cisalhamento total é menor do que em extrusoras de parafuso único e em extrusoras de parafuso duplo operando em modo co-rotatório. Portanto, os sistemas de co-rotação são mais eficazes do que qualquer extrusora que opera em modo de contra-rotação ou extrusora monorosca.<sup>3</sup>

A Figura 6 apresenta o número de artigos publicados segundo a base de dados *Web of Science*. É possível observar que a argila montmorillonita (MMT) é considerada um

argilo mineral de interesse em nanocompósitos para o estudo de propriedades de barreira. Nos trabalhos de Osman<sup>64</sup> e Xia<sup>65</sup> a MMT natural foi modificada com vários tensoativos e incorporado a uma matriz de poliuretano. A permeação foi altamente sensível ao método de pré-processamento. Esta melhoria nas propriedades de barreira foi atribuída a uma melhor dispersão das argilas na matriz polimérica devido às argilas passarem por um processo de sonicação.<sup>66</sup>

Figura 6 – Número de artigos publicados segundo a base de dados *Web of science* com os termos *Montmorillonite, barrier, package* e *kaolinite, barrier, package*



Busca na base de dados *Web of science* realizada em Julho de 2018

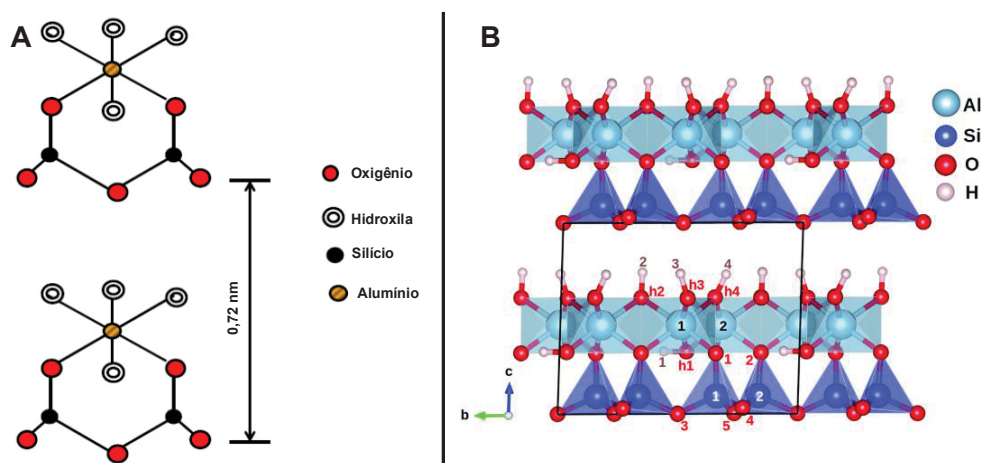
A compatibilização é um fator muito importante para a melhorias das propriedades de barreira de nanocompósitos contendo argilo minerais. Sistemas baseados em PS/MMT foram preparados através da polimerização *in situ* de estireno na presença de MMT natural, MMT modificada com cloreto vinil-benzil-dodecil amônio (VDAC) e MMT modificada com octadecildimetil betaína (C18DMB). Ambos os nanocompósitos PS/VDAC-MMT e PS/C18 - DMB exibiram permeabilidade relativa do oxigênio menor que a encontrada para o nanocompósito utilizando MMT não modificada sendo justificada pela melhoria nas propriedades interfaciais entre a matriz polimérica e o argilomineral.<sup>67</sup> Melhorias também foram alcançadas devido à compatibilização em matrizes de poliacrilato de butila,<sup>68</sup> PVA,<sup>69</sup> PA6<sup>70</sup> e HDPE.<sup>71</sup>

Silanos também foram utilizados como agentes de compatibilização para nanopartículas de dióxido de silício (SiO<sub>2</sub>). Foi observado que o silano metacrilato de 3-propiltrimetoxisilano melhorou a dispersão das nanopartículas em comparação com nanopartículas não modi-

ficadas. Essas partículas formaram centros de nucleação em uma matriz de poliéster, que proporcionaram boas propriedades superficiais, térmicas e cristalinas. A melhoria da dispersão é devido ao aumento da hidrofobicidade superficial das nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  tratadas com o silano.<sup>28</sup>

A Figura 6 também apresenta o número de artigos publicados segundo a base de dados *Web of Science* para a caulinita (Kaol). A Kaol, é o mineral mais abundante do grupo do caulim,<sup>i</sup> é também um dos argilominerais mais abundantes na Terra. Com a fórmula  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , é um argilomineral do tipo 1:1, sendo formada pela combinação de folhas tetraédricas de  $\text{SiO}_4$  e octaédricas de  $\text{Al}(\text{OH})_6$  (Figura 7). Seu nome é oriundo da palavra chinesa *Kauling*, significando cume elevado, sendo o nome de uma colina *Jauchau Fu* perto da China, onde o material foi extraído pela primeira vez.

Figura 7 – Estrutura da caulinita mostrando o espaçamento relativo entre as camadas(A); Estrutura cristalina em camadas da caulinita  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ . A célula unitária é indicada pelo quadrado com linhas pretas cheias (B)



Fonte: Adaptado de Zhang et al (2014)<sup>28</sup>

Segundo Frost e colaboradores<sup>72</sup> as superfícies da Kaol podem ser modificadas de várias maneiras. Estas incluem: métodos mecanoquímicos; intercalação; adsorção de moléculas nas superfícies externas; tratamento em meio ácido ou básico; tratamento com plasma e tratamento térmico. Estas modificações provocam o rompimento das forças intermoleculares que mantêm as lamelas da Kaol unidas, resultando em aumento da desordem e defeitos estruturais.<sup>72</sup> Por muito tempo a Kaol havia sido considerada como não expansível, até que foi demonstrado no início da década de 1960 que algumas moléculas polares poderiam de fato ser intercaladas em sua estrutura interlamelar.<sup>73,74</sup> A Tabela 2 apresenta a lista com alguns trabalhos pioneiros na química de intercalação da Kaol.

Modificações das superfícies da Kaol por ativação mecanoquímica é de particular interesse pois geralmente são métodos baratos e que minimizam a utilização de solven-

<sup>i</sup> Caulim ou caulino é um minério composto de silicatos hidratados de alumínio, como a caulinita e a haloisita

tes orgânicos.<sup>72</sup> Estudos de moagem úmida e seca da Kaol por Hiroshi Takahashi foram realizados no final dos anos 50. Verificou-se que dois tipos de material foram produzidos; um tipo amorfo de alumino-silicato e um material agregado, alguns dos quais apresentavam propriedades catalíticas semelhantes a zeólitas sendo as principais técnicas utilizadas para estudar esses materiais a difração de raios X, análise termogravimétrica e microscopia eletrônica de transmissão e varredura.

Tabela 2 – Alguns trabalhos pioneiros na química de intercalação da Kaol

Ano	Objetivo	Referências
1961	Intercalação com KOAc	Wada (1961) <sup>73</sup>
1961	Intercalação com Uréia	Weiss (1961) <sup>74</sup>
1963	Estudo da porcelana antiga Chinesa	Weiss (1963) <sup>75</sup>
1988	Intercalação polimérica	Sugahara (1988) <sup>76</sup>
1993	Funcionalização da superfície interna	Tunney e Datellier (1993) <sup>77</sup>
2005	Esfoliação	Gardolinski e Lagaly (2005) <sup>78</sup>
2009	Nanocompósito esfoliado	Letaief e Detellier (2009) <sup>79</sup>

Fonte: Detellier e Letaief<sup>80</sup>

Se compararmos a Kaol com a MMT, o número de artigos publicados utilizando caulinita no estudo das propriedades de permeação é consideravelmente baixo (Figura 6). Isso ocorre pois a Kaol não possui um comportamento de expansão devido a sua rede cristalina estar praticamente desprovida de substituições isomórficas, desta maneira não requer compensação de carga de cátions da camada intermediária hidratada. Além disso, as lamelas de caulinita são mantidas juntas por ligações de hidrogênio, que tornam difícil a inserção de substâncias no espaço interlamelar, como também, sua dispersão na matriz polimérica sendo esta um fator muito importante nas propriedades de barreira.<sup>81</sup> A Tabela 3 mostra os resultados de permeação para algumas matrizes poliméricas utilizando caulinita.<sup>81</sup>

Tabela 3 – Permeação para nanocompósitos polímero/argila

Polímero	Argila	Proporção	Processamento	Permeante	Permeabilidade	Redução (%)	Referência
EVOH	Caulinita	8% m/m	Fusão	O <sub>2</sub>	N/A	N/A	<sup>82</sup>
EVOH, PLA	Caulinita	4% m/m	Fusão	O <sub>2</sub>	1x10 <sup>-21</sup>	75%	<sup>31</sup>
Borracha	Caulinita	30% m/m	Fusão	N <sub>2</sub>	5x10 <sup>-17</sup>	40%	<sup>83</sup>

N/A: Resultado abaixo do erro experimental do equipamento.

O Brasil é um dos principais produtores de caulim com uma produção anual estimada em quase 2,5 milhões de toneladas, representando 10% da produção mundial. A localização de alguns dos depósitos brasileiros de caulim são apresentados na Figura 8. Os depósitos comerciais mais importantes no Brasil são de caulim sedimentar da Bacia Amazônica.<sup>25</sup>

A indústria de caulim no Brasil cresceu significativamente devido a utilização dos recursos de caulim sedimentar da Amazônia como enchimento de papel. Quase 90% da produção brasileira é para exportação, tornando o Brasil o maior exportador mundial de caulim. Apesar das exportações aumentarem, a utilização pela indústria brasileira diminuiu significativamente, já que as fábricas de papel usam o carbonato de cálcio precipitado (CCP) como enchimento de papel primário. A estimativa de 0,3 milhões de toneladas de caulim produzido no Brasil, excluindo os depósitos da Amazônia, é para uma ampla gama de indústrias que vão desde cerâmica (utensílios sanitários e utensílios de mesa), pintura, borracha, fibra de vidro e outros usos.<sup>25</sup>

Figura 8 – Depósitos de caulim no Brasil.



Fonte: Wilson et al (2008).<sup>25</sup>

## 2.4 POLIPROPILENO E SUAS PROPRIEDADES TÉRMICAS E MECÂNICAS

O polipropileno (PP) é um termoplástico usado em uma ampla variedade de aplicações que incluem embalagem, fibras (Ex. cordas, calças e tapetes térmicos), papelaria, peças plásticas e recipientes reutilizáveis (Figura 9). O polímero é sintetizado a partir do monômero propeno, sendo considerado um polímero "robusto" resistente a vários produtos. À temperatura ambiente é resistente às gorduras e quase todos os solventes orgânicos, além de oxidantes fortes como permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ) e dicromato de potássio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ). À temperatura elevada, o PP pode ser solubilizado em solventes apolares, tais como xileno ( $\text{C}_8\text{H}_{10}$ ) e decalina ( $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ ).<sup>84</sup>

Em 2016, o mercado global de polipropileno foi de cerca de 56 milhões de toneladas com uma estimativa de produção de 76 milhões de toneladas até 2022. O polipropileno é



Figura 9 – Produtos constituídos de polipropileno

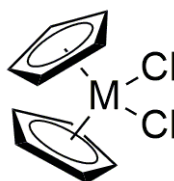


Fonte: O autor (2018)

o plástico sintético de segunda maior produção mundial, depois do polietileno.<sup>85</sup>

O rápido desenvolvimento de catalisadores para a polimerização do polipropileno na década de 1950 tornou possível a produção estereoespecífica do polipropileno. Os catalisadores ficaram conhecidos como catalisadores Ziegler–Natta e metalocênicos.<sup>86</sup> Karl Ziegler e Giulio Natta receberam conjuntamente o Prêmio Nobel em 1963 pelo desenvolvimento de catalisadores para a polimerização de olefinas com rendimento elevado e um alto grau de estereoespecificidade.<sup>84,87</sup> Os catalisadores Ziegler–Natta são geralmente baseados em complexos de Ti, Zr ou V combinados com um co-catalisador de organo-alumínio o metilaluminoxano (MAO). Em contraste com os catalisadores Ziegler–Natta os catalisadores metalocênicos são compostos organometálicos com um arranjo espacial tipo "sanduíche", constituído por um metal de transição (Fe, Zr, Hf ou Ti) situado entre dois ligantes ciclopentadienila (Figura 10). Geoffrey Wilkinson e Ernst O. Fischer receberam o prêmio Nobel em química para elucidação da estrutura do ferroceno, um dos primeiros metalocênicos descobertos.<sup>88</sup>

Figura 10 – Representação da estrutura de um catalisador metalocênico



Legenda: (M=Fe, Zr, Hf ou Ti).

Fonte: O autor (2018)

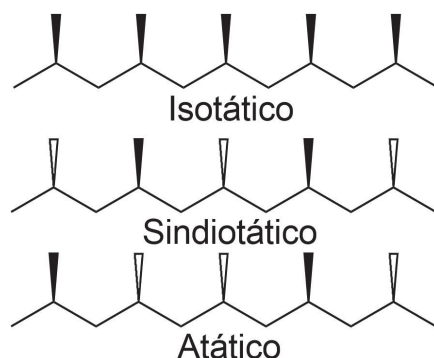
As propriedades do PP dependem fortemente de sua massa molar, da distribuição do massa molar ( $\bar{M}$ ), da cristalinidade, do tipo e proporção do comonômero (se usado) e da taticidade. A Figura 11 apresenta a estrutura do PP com configuração isotática, sindiotática e atática: O PP isotático é a forma comercial mais comum. Nesta configuração a maioria dos grupos substituintes metila estão em um arranjo regular com configuração idêntica dos centros estereogênicos criados durante a polimerização, e desta forma, os substituintes



estão posicionados na mesma face da cadeia polimérica. Devido à esta regularidade o polipropileno isotático tem um elevado grau de cristalinidade, resultando em relevantes propriedades mecânicas como o módulo de Young variando entre 1000 e 1800 MPa e resistência à tração variando entre 30 e 40 MPa.<sup>89</sup>

No PP sindiotático, os substituintes laterais metila estão alternados, ou seja, estando em lados opostos da cadeia polimérica com configurações exatamente opostas em relação à cadeia do polímero. O PP sindiotático é produzido comercialmente utilizando catalisadores metalocênicos.<sup>88,90</sup> No PP atático, os grupos laterais metila estão em uma orientação aleatória à cadeia polimérica. As quantidades de segmentos isotáticos, atáticos, e sindiotáticos são determinados pelo tipo de catalisador utilizado e pelas condições de polimerização.<sup>86,91,92</sup>

Figura 11 – Exemplos de taticidade do polipropileno



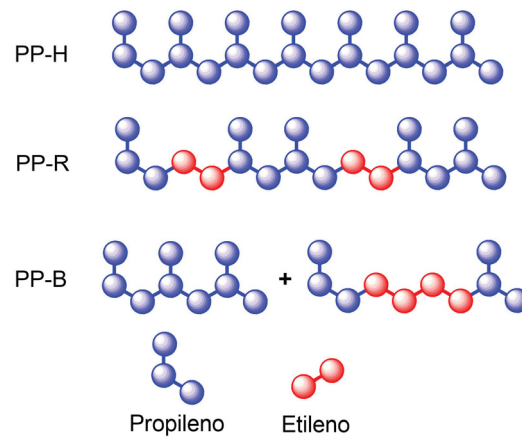
Fonte: O autor (2018)

O ponto de fusão do polipropileno ocorre em uma faixa que varia dependendo de sua taticidade. O PP perfeitamente isotático possui um ponto de fusão de 171 °C. O PP isotático comercial possui um ponto de fusão que varia de 160 a 166 °C, dependendo da quantidade de material atático presente e de sua cristalinidade. O PP sindiotático com uma cristalinidade de 30% possui um ponto de fusão de 130 °C. Abaixo de 0 °C, o PP torna-se quebradiço devido sua temperatura de transição vítrea  $T_g$  estar em uma faixa de temperatura entre 0 e 20 °C.<sup>91</sup>

Esse desenvolvimento de catalisadores não só permitiu a polimerização estereoespecífica do propileno como também o desenvolvimento de diferentes topologias a partir da copolimerização com diferentes monômeros como o eteno.<sup>91</sup> Na Figura 12 estão representados as três principais topologias para o polipropileno sendo: homopolímero (PP-H), copolímero aleatório (PP-R) e copolímero em bloco (PP-B). O comonômero tipicamente utilizado é o eteno, com o objetivo de conferir propriedades que podem ser ajustadas a cada situação. Por exemplo, a borracha de etileno-propileno-dieno (EPDM) aumenta a resistência ao impacto a baixa temperatura, já o monômero de eteno aleatoriamente polimerizado

adicionado ao homopolímero de polipropileno diminui sua cristalinidade e reduz o ponto de fusão garantindo ao polímero uma maior transparência e capacidade de processamento.<sup>91</sup>

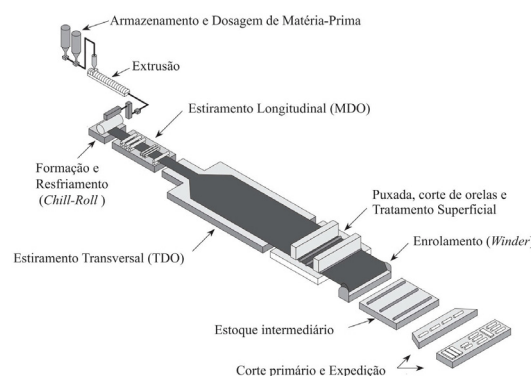
Figura 12 – Tipos de copolímeros de polipropileno



Fonte: O autor (2018)

O processo de fusão do PP pode ser obtido pelo fornecimento de calor e desta forma permitindo sua utilização em processos de extrusão e moldagem por injeção. O índice de fluidez (MFI) é uma medida que determina com que facilidade a matéria-prima fundida flui durante o processamento. Os métodos de extrusão comuns incluem a produção de fibras que são aplicadas em inúmeros produtos tais como máscaras, filtros e fraldas. Quando o PP é extrudado e seu estiramento é realizado em duas direções, o filme é chamado de BOPP (polipropileno biaxialmente orientado) (Figura 13). A orientação biaxial aumenta a resistência e a transparência. O filme BOPP é amplamente utilizado como material para embalagem tais como lanches, produtos frescos e produtos de confeitaria.<sup>91</sup>

Figura 13 – Exemplo de processamento de filmes do tipo BOPP



Fonte: Maier et al (2008).<sup>91</sup>

Devido aos excelentes resultados obtidos relacionados às propriedades de retardamento a chama de compósitos PP/kaol<sup>20,26-30</sup> e considerando os resultados obtidos sobre o uso de caulinita como barreira ao vapor de água<sup>31-34</sup> o desenvolvimento de compósitos iPP/kaol neste trabalho é de suma importância devido à vasta gama de propriedades e aplicações que podem apresentar bem como o desenvolvimento de novas tecnologias de produção de embalagens alimentícias de alta performance.

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o efeito da caulinita modificada com imidazol (IMZ) e os agentes compatibilizantes *n*-octiltrietoxissilano (OCTEO) e isobutiltrimetoxissilano (IBTMS) nas propriedades mecânicas, térmicas e de barreira ao vapor de água do polipropileno isotático.

#### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Como objetivos específicos deste trabalho podemos citar:

- (i) Funcionalização da kaol com OCTEO e IBTMS;
- (ii) Intercalação da kaol com imidazol;
- (iii) Caracterização destas modificações por meio das técnicas de difração de raios-X (DRX) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (ESCA);
- (iv) Preparação das misturas de iPP e Kaol intercalada com IMZ e funcionalizada com OCTEO e IBTMS;
- (v) Caracterização da estrutura e a morfologia dos compósitos por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- (vi) Caracterização do comportamento térmico e a estrutura cristalina dos compósitos por meio da análise termogravimétrica (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e difração de raios-X (DRX);
- (vii) Caracterização das propriedades mecânicas a partir da análise de tensão-deformação, segundo a normas ASTM D 638-10;
- (viii) Avaliação da barreira ao vapor de água dos compósitos segundo a norma ASTM E96;
- (ix) Comparação do efeito da intercalação e da estrutura química do agente compatibilizante nas propriedades mecânicas, térmicas de barreira ao vapor de água do iPP;

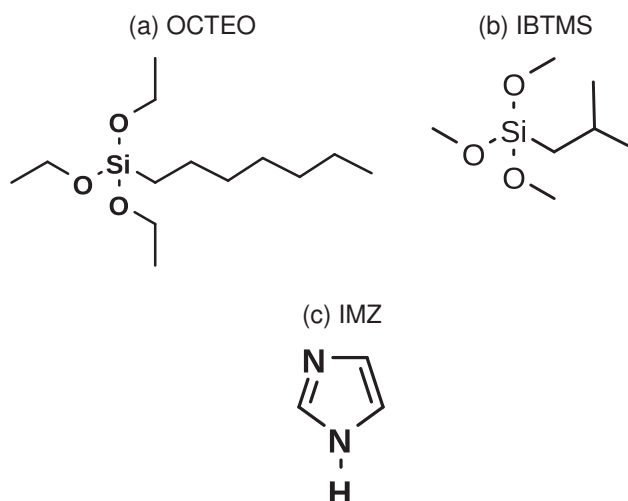
## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 MATERIAIS

Todos os reagentes a seguir foram utilizados sem tratamento prévio:

- (i) *n*-octiltrietoxissilano (OCTEO) (*Sigma-Aldrich* - CAS-Nº: 2943-75-1);
- (ii) isobutiltrimetoxissilano (IBTMS) (*Sigma-Aldrich* - CAS-Nº: 18395-30-7);
- (iii) Hexano P.A. (Neon - CAS-Nº: 110-54-3);
- (iv) Caulinita  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  (Merck - CAS-Nº: 1332-58-7);
- (v) Imidazol P.A (Neon – CAS-Nº: 288-32-4);
- (vi) Polipropileno isotático (iPP) H502 HC, com Índice de fluidez (MFI) de 3 g/10 min a 230 °C e densidade; 0,905g/cm<sup>3</sup> adquirido da empresa Braskem (Brasil);

Figura 14 – Estruturas químicas dos agentes modificadores da Kaol utilizadas no trabalho



Fonte: O autor (2018)

### 4.2 PROCEDIMENTO PARA A FUNCIONALIZAÇÃO DA KAOL

Para a funcionalização da kaol empregou-se um procedimento semelhante ao utilizado por Zaharia e colaboradores.<sup>93</sup> Para isto, as amostras de kaol (20 g) e o correspondente alquilsilano nas proporções de 10% m/m e 20% m/m foram adicionados em um balão de fundo redondo contendo 150 mL de hexano. A mistura reacional foi deixada em refluxo por 24 h sob agitação magnética constante (200 rpm). Após o término do período

reacional, a mistura foi filtrada e o produto final K-O10%, K-O20%, K-I10% e K-I20% recuperado foi lavado com hexano (4 x 20 ml), a fim de remover excesso de reagente de compatibilização. O material foi seco em estufa durante 24 h a uma temperatura de 110 °C.

### 4.3 PROCEDIMENTO GERAL PARA A INTERCALAÇÃO DE IMZ EM KAOL

As intercalações de IMZ em Kaol foram preparadas a partir de reações mecano-químicas utilizando um moinho de bolas. Para isto, Kaol juntamente com IMZ nas proporções de 90:10 foram adicionadas em um recipiente de cerâmica com um volume de 2 L contendo 50 bolas de cerâmica de aproximadamente 10 mm de diâmetro. O frasco foi então hermeticamente fechado e colocado em um Moinho LabStore MA500 onde o pó foi moído (400 rpm) durante 10 h à temperatura ambiente.

#### 4.3.1 Métodos de cálculo

Os estudos teóricos foram realizados no *High Performance Computing* (HPC), da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Cálculos foram realizados aplicando a Teoria do Funcional da Densidade, utilizando o híbrido B3LYP1,<sup>94</sup> combinado com o conjunto de base 6-31+G(d,p). Para representar as lamelas da Kaol foi escolhida a aproximação por modelo de *clusters* que, apesar de certas limitações, tem sido amplamente utilizado devido ao menor custo computacional e pelos resultados em boa concordância com dados experimentais.<sup>95–98</sup> Assim, os *clusters* nesse trabalho foram construídos com  $\text{Al}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_{46}$  e  $\text{Si}_{10}\text{O}_{30}\text{H}_{20}$  para as lamelas de alumínio e silício, respectivamente, tendo como base estudos similares<sup>96–98</sup> e a estrutura cristalográfica do mineral.<sup>99</sup> A estrutura do intercalato IMZ foi previamente otimizadas no nível de teoria previamente citado e as energias de interação foram determinadas considerando a energia do complexo lamela-intercalato subtraída da soma das energias do intercalato e lamela infinitamente separados. Foram incluídas as correções da energia vibracional do ponto zero e de sobreposição do conjunto de base.<sup>100</sup> Cálculos com o software NBO 6.0<sup>101</sup> foram realizados após obtenção das estruturas otimizadas para averiguar as interações hiperconjugativas entre cada lamela e os intercalatos. Os intercalatos foram escolhidos com base em dados experimentais de intercalação. Todas as imagens das estruturas moleculares apresentadas foram obtidas com o software CYLView.<sup>102</sup>

### 4.4 PREPARAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

O processo de mistura foi realizada em uma extrusora de dupla rosca, marca NZ Philpolymer, modelo SJS-20, configurada com sistema de rotação co-rotante e diâmetro das roscas de 20 mm, razão comprimento/diâmetro (L/D) 40:1, velocidade da rosca de 250 rpm. A temperatura das zonas de extrusão foram 180, 185, 185, 190, 195, 200 °C. Todos os nanocompósitos foram preparadas em bateladas de 400 g. O material extrudado

foi resfriado em água a temperatura ambiente e em seguida peletizado. A designação das amostras com as composições de todos os materiais são listados na Tabela 4.

Tabela 4 – Código das amostras e a formulação de cada compósito

	Cód.	iPP % em massa	Kaol % em massa	OCTEO % em massa	IBTMS % em massa
<b>PP</b>	iPP	100	-	-	-
	K5	95	5	-	-
<b>Kaol</b>	K10	90	10	-	-
	K15	85	15	-	-
	K5O10	85	5	10	-
<b>OCTEO</b>	K10O10	80	10	10	-
	K15O10	75	15	10	-
	K5O20	75	5	20	-
	K10O20	70	10	20	-
	K15O20	65	15	20	-
<b>IBTMS</b>	K5I10	85	5	-	10
	K10I10	80	10	-	10
	K15I10	75	15	-	10
	K5I20	75	5	-	20
	K10I20	70	10	-	20
	K15I20	65	15	-	20

Fonte: O autor (2018)

#### 4.5 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

O estudo morfológico foi realizado com um microscópio eletrônico de varredura (MEV) FEI Quanta 450 FEG, a uma tensão de aceleração de 10 kV e em um microscópio eletrônico de transmissão (MET) JEOL JEM 1200EX-II com resolução de 0,5 nm. As análises termogravimétricas (TG) foram realizadas com equipamento *Netzsch*, modelo TG 209, em um intervalo de temperatura variando de 25 °C a 800 °C, em atmosfera oxidante e com taxa de aquecimento de 10 °C/min. Os espectros no infravermelho com transformada de Fourier (IVTF) foram realizadas em um espectrofotômetro Vertex 70 ATR (DQ/UFPR) em uma faixa de varredura com comprimento de onda de 4000 a 600  $\text{cm}^{-1}$ , no modo de refletância total atenuada (ATR). Utilizando a metodologia descrita por Elton e colaboradores<sup>103</sup> pode ser determinado fator de orientação da Kaol (índice K) por meio da razão entre a intensidade dos sinais em 3695  $\text{cm}^{-1}$  e 3620  $\text{cm}^{-1}$ . Baixos valores de K indicam que as lamelas de Kaol são orientadas paralelamente a matriz polimérica.<sup>34, 103</sup> Todas as análises foram realizadas com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e 10 varreduras para cada amostra.

As análises por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (ESCA), foram realizadas em um equipamento ESCA3000 (VG Microtech), operando a uma pressão de 3108 Pa. A radiação  $\text{AlK}\alpha$ , energia de banda de 50 e 20 eV foram usadas como medidas de alta resolução. A posição dos picos foram corrigidas com base no fotoelétron C1s

como a energia de ligação padrão de 284,5 eV. As análises de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foram realizadas com equipamento *Netzsch*, modelo 200 F3 Maia e utilizando atmosfera de nitrogênio. As amostras foram aquecidas a uma taxa de 10 °C/min, de -40 °C até 250 °C. O grau de cristalinidade,  $X_c$ , foi calculado utilizando a Equação 4.1:

$$X_c = \frac{1}{1 - \text{wt.}\% \Delta H_m} \times 100 \quad (4.1)$$

Em que  $\Delta H_m$  é o calor de fusão,  $\Delta H_m^\circ$  é o calor padrão de fusão do polipropileno 100% cristalino, considerado como 209 J/g,<sup>104</sup> e % wt. é a fração em massa de caulinita. As análises de difração de raios-X (DRX) foram realizadas em um difratômetro *Shimadzu* XRD-7000 equipado com uma fonte de cobre de raios X (comprimento de onda =  $\lambda$  1,54 ). Os dados foram coletados em um intervalo de ângulo ( $2\theta$ ) entre 2 e 30°, e um ângulo de passo de 0,02°. O tamanho do cristal perpendicular aos planos de difração foi calculado usando a equação de *Scherrer* (Equação 4.2):

$$ACS = \frac{K \cdot \lambda}{\beta_{\frac{1}{2}} \cos \theta} \quad (4.2)$$

Em que ACS é o tamanho aparente do cristal, K é 0,94 (fator de correção da distorção da rede cristalina),  $\lambda$  é o comprimento de onda de raios X,  $\beta$  é a largura de pico de difração a meia altura máxima e  $\theta$  é o ângulo de difração.

Os ensaios de tensão-deformação foram realizados em uma máquina universal *Instron* modelo 5565, utilizando uma célula de carga de 1 kN. Para cada amostra foram utilizados 10 corpos de prova, fabricados de acordo com a norma ASTM D638-10, e mantidos em condições ambiente, com umidade variando de 55±10% e temperatura de 25±3 °C. A velocidade de ensaio foi de 20 mm/min. Os resultados foram analisados utilizando as curvas de tensão-deformação, na qual foram obtidos os valores referente ao módulo de Young (MPa), à tensão máxima no ponto de ruptura (MPa) e ao alongamento (%).

A permeabilidade ao vapor de água (WVP) foi determinada por meio do método gravimétrico de acordo com a norma ASTM E96 e calculada para cada composição utilizando a Equação 4.3.

$$WVP = \frac{WVTR \times L}{\Delta p} \quad (4.3)$$

Sendo WVTR a taxa de transmissão do vapor de água em g.m<sup>2</sup>.h<sup>-1</sup>, L a espessura média do filme (mm) e  $\Delta p$  a diferença na pressão parcial do vapor de água (Pa) através de ambos os lados do filme. As amostras foram montadas horizontalmente em um recipiente denominado copo de *Payne* contendo 4 g de água destilada e colocadas em uma câmara a 25 °C e umidade de ±50%. Os copos foram pesados em intervalos de 24h durante 30 dias.

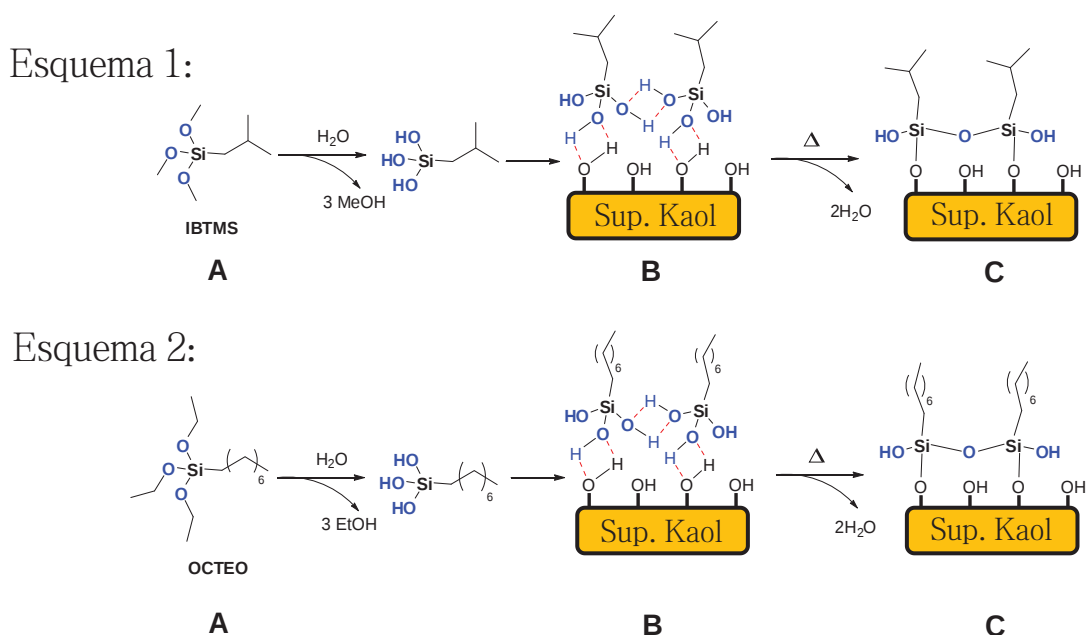


## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 FUNCIONALIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DA CAULINITA

A Kaol foi funcionalizada com IBTMS e OCTEO a fim de converter os grupos hidrofílicos em sua superfície em grupos alquila para garantir uma melhor compatibilidade interfacial com a matriz de iPP.<sup>105</sup> A Kaol possui grupos Al-OH reativos em sua superfície que permitem serem modificados por meio de reações de silanização.<sup>93</sup> As etapas propostas envolvidas nesta funcionalização com IBTMS (Esquema 1) e OCTEO (Esquema 2) são apresentados na Figura 15. Inicialmente tem-se a hidrólise dos grupos siloxanos (A), que pode ocorrer em solução ou na superfície do mineral. Posteriormente ocorre a condensação dos grupos silanois com a superfície da Kaol (B). O tratamento térmico do material resultante (B) provoca um aumento no número de ligações cruzadas devido a eliminação de água (C).<sup>106</sup>

Figura 15 – Rota proposta para a funcionalização superficial da caulinita com IBTMS (esquema 1) e OCTEO (esquema 2).



Legenda: Sup. Kaol = Superfície da caulinita

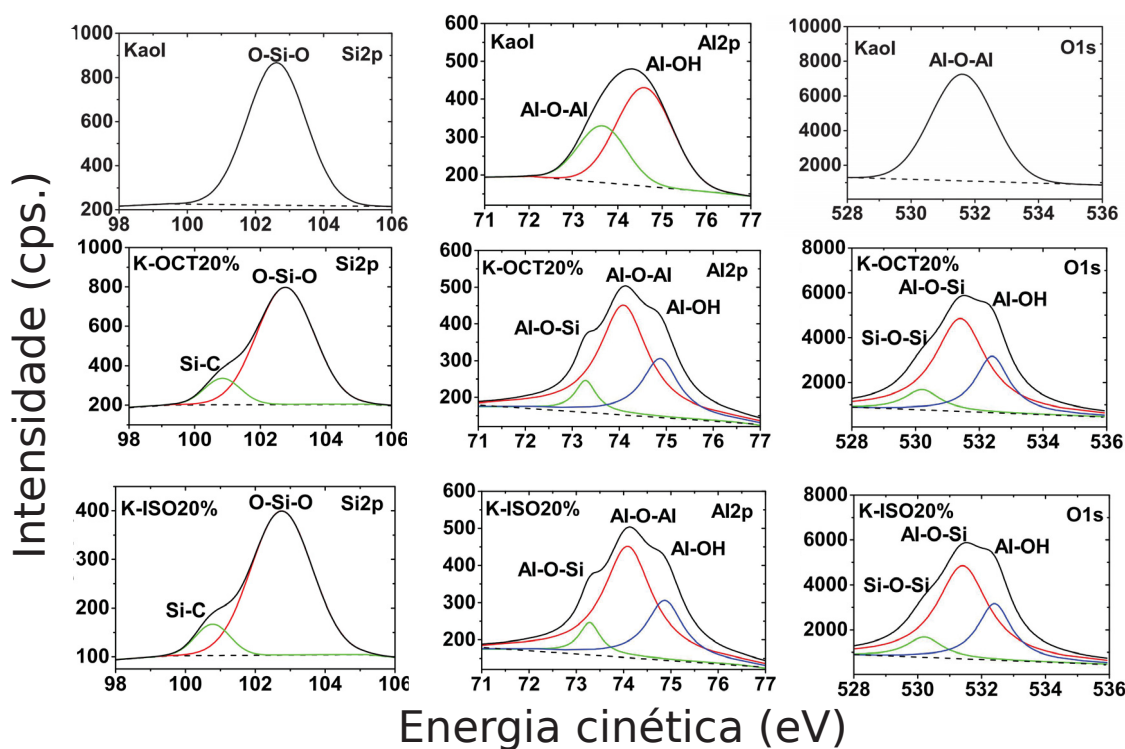
Fonte: Jonkheijm et al (2008)<sup>106</sup>

A análise de ESCA foi empregada para avaliar a mudança química na superfície da Kaol após a funcionalização com OCTEO e IBTMS. A Figura 16 mostra os espectros de ESCA nas regiões Si2p, Al2p e O1s para a Kaol e para as amostras funcionalizadas com 20% m/m de OCTEO (K-OCT20%) e IBTMS (K-ISO20%). Para a kaol foi observado na região espectral Si2p um sinal majoritário em 103,6 eV associado a energia de ligação

O–Si–O. Após a funcionalização com OCTEO e IBTMS (Figura 16, Si2p K-OCT20% e K-ISO20%) foi observado o surgimento de um novo sinal em 101,6 eV associado a energia de ligação Si–C oriunda da funcionalização com os agentes compatibilizantes.<sup>107</sup>

O espectro de ESCA na região Al2p para a Kaol mostra a presença de duas espécies de alumínio diferentes, cujos valores foram de 74,7 eV e 73,4 eV associados respectivamente as energias de ligação Al–OH e Al–O–Al.<sup>108</sup> Após a modificação com OCTEO e IBTMS o sinal Al2p pode ser deconvoluído em três sinais localizados em 75, 74, e 73,3 eV, que respectivamente foram associados as energias de ligação Al–OH, Al–O–Al e Al–O–Si.<sup>109</sup>

Figura 16 – Espectro ESCA Al2p, Si2p e O1s para a Kaol, K-OCT10%, K-OCT20%, K-ISO10% e K-ISO20%



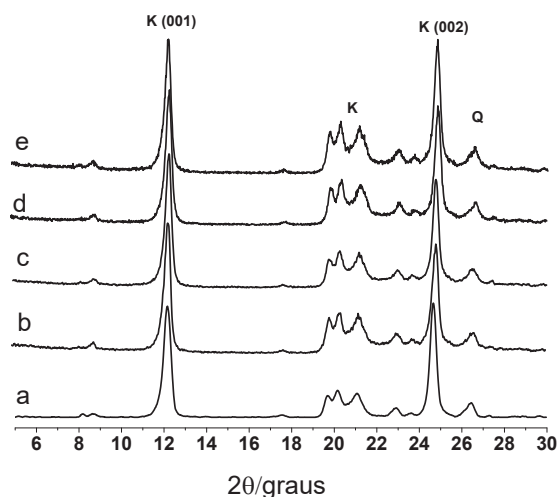
Fonte: O autor (2018)

Para a região O1s, a Kaol apresentou um único sinal na região de 531 eV associado a energia de ligação de Al–O–Al,<sup>109</sup> enquanto que para as amostras funcionalizadas com OCTEO e IBTMS foram observados dois novos sinais em 531,5 e 530,15 eV, que respectivamente foram associados as energias de ligação Al–O–Si e Si–O–Si.<sup>109</sup> Os surgimento de novos sinais em Si2p (Si–C; 101,6 eV), Al2p (Al–O–Si; 73,52 eV), O1s (Al–O–Si; 531,5 eV) demonstram de forma eficaz que os silanos estão ligados quimicamente na superfície da Kaol.<sup>109</sup>

Para investigar as possíveis alterações na estrutura cristalina da Kaol promovida pelos silanos após o processo de funcionalização, foram realizadas análises por DRX. A Figura 17 apresenta os padrões de difração para a Kaol e para as amostras funcionalizadas

com OCTEO e IBTMS nas proporções de 10 % (m/m) (K-OCT10%, K-ISO10%) e 20% (m/m) (K-OCT20%, K-ISO20%).

Figura 17 – Padrões de difração de Raios-X da kaol e das amostras funcionalizadas com OCTEO e IBTMS



Legenda: Kaol (a), K-OCT10%(b), K-OCT20%(c), K-ISO10%(d) e K-ISO20%(e).

Fonte: O autor (2018)

A partir dos padrões de difração foi possível observar que o pico de difração característico  $d_{001}$  da Kaol em 0,72 nm não sofreu qualquer alteração após o processo de funcionalização com OCTEO ou IBTMS. Isto indica que sua estrutura lamelar foi preservada e a funcionalização ocorreu somente na superfície e nas bordas da kaol.<sup>110</sup> Ao contrário de outros argilominerais como a montmorilonita, a Kaol é desprovida de substituições isomórficas tornando difícil o comportamento de expansão.<sup>111</sup> Além disso, sua estrutura lamelar é mantida unida por ligações de hidrogênio que faz com que qualquer funcionalização ocorra somente na superfície e bordas sem etapas prévias de intercalação com moléculas pequenas e altamente polares como N-metil formamida (NMF), sulfóxido de dimetila (DMSO) e uréia.<sup>112</sup> Resultados semelhantes também foram reportados por Zaharia e colaboradores.<sup>93</sup>

A Figura 18 apresenta o modelo proposto para a funcionalização da Kaol sem a expansão de sua estrutura com o processo de modificação ocorrendo nas bordas e na superfície das lamelas do argilo mineral.

A Figura 19 (A–C) estão apresentadas as micrografias obtidas por MEV para a Kaol e para as amostras funcionalizadas com OCTEO e IBTMS. Para a Kaol (A) a imagem mostra estruturas empilhadas com geometria hexagonal típicos da Kaol. Após a funcionalização também foi possível observar estruturas com geometria hexagonal com tamanho médio inferiores a 2  $\mu\text{m}$  (B,C) entretanto com um maior grau de desorganização sendo este mais pronunciado para a amostra K-ISO20% (C).

Figura 18 – A estrutura plausível para a funcionalização da Kaol com OCTEO

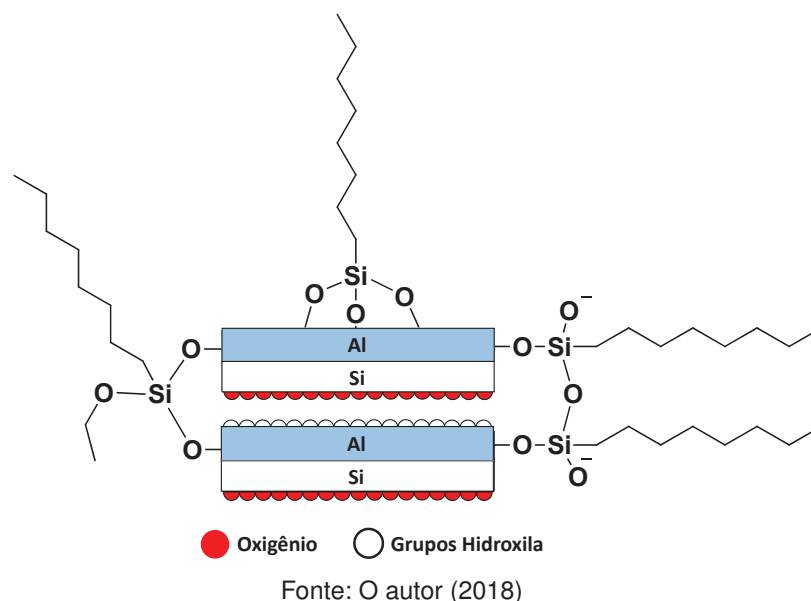
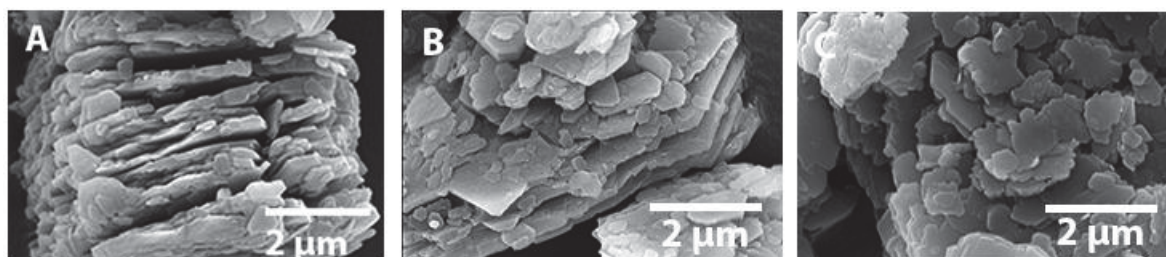


Figura 19 – Imagens obtidas por MEV para a Kaol (a) e para as amostras funcionalizadas K-OCT20% (b) e K-ISO20% (c).



Fonte: O autor (2018)

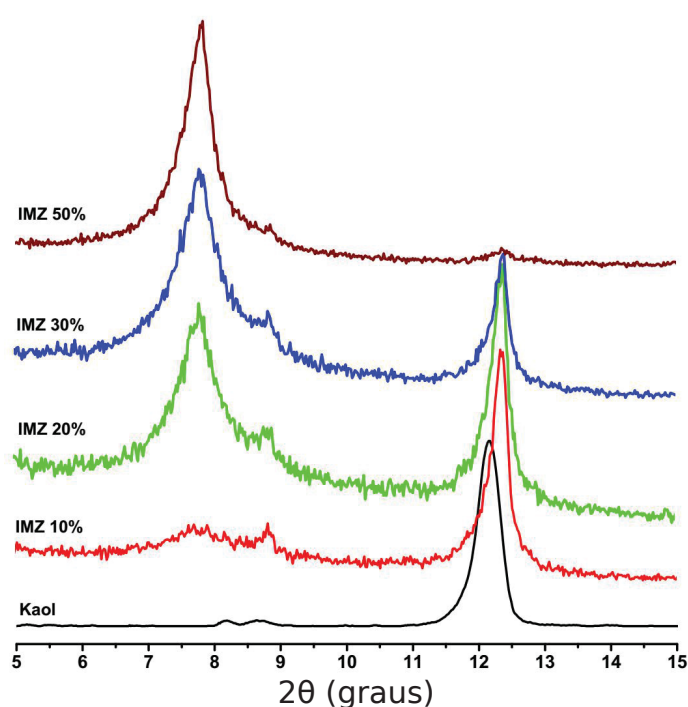
## 5.2 INTERCALAÇÃO DA KAOL COM IMZ

Para explorar as condições reacionais adequadas para a intercalações em Kaol, realizou-se um conjunto de experiências empregando inicialmente IMZ nas proporções de 10 % m/m como um sistema modelo. Os DRX do IMZ intercalado em Kaol via processamento mecânico, foram comparados com os da argila *in natura* e podem ser visualizados na Figura 20. Os resultados também estão resumidos na (Tabela 5). De forma geral pode ser observado que em todos os casos houve um aumento na distância basal por meio do deslocamento do pico padrão  $d_{001}$ , evidenciando assim claramente a inserção de IMZ na região interlamelar da Kaol (Tabela 5 entradas 2-9).

A Kaol original tem um espaçamento basal de 0,72 nm (entrada 1), após a intercalação com IMZ (entradas 2-9) este espaço é aumentado para 1,13 nm, o que está de acordo com os dados descritos por Weiss e Orth.<sup>113</sup> Além disso, foi possível observar um alargamento da reflexão básica  $d_{001}$  da Kaol após o processamento mecânico, o que pode

estar relacionado à deformação e amorfização da sua estrutura.<sup>114</sup> Nos primeiros testes realizados utilizando 10 % m/m de IMZ a percentagem de intercalação calculados a partir da razão de intensidade do pico de difração  $d_{001}$  da Kaol e Kaol intercalada foi de 22% (entrada 2). Assim, numa tentativa de melhorar a percentagem de intercalação a quantidade de IMZ foi aumentada (entradas 3-5), desta maneira pode ser observado que a percentagem de intercalação foi diretamente proporcional ao aumento da proporção em massa de IMZ obtendo-se 92% utilizando 50% m/m de IMZ (entrada 5).

Figura 20 – Padrões de difração de raios X da kaol e dos compostos formados com IMZ com 10, 20, 30 e 50 em massa



Fonte: O autor (2018).

Tabela 5 – Otimização das condições de intercalação do IMZ

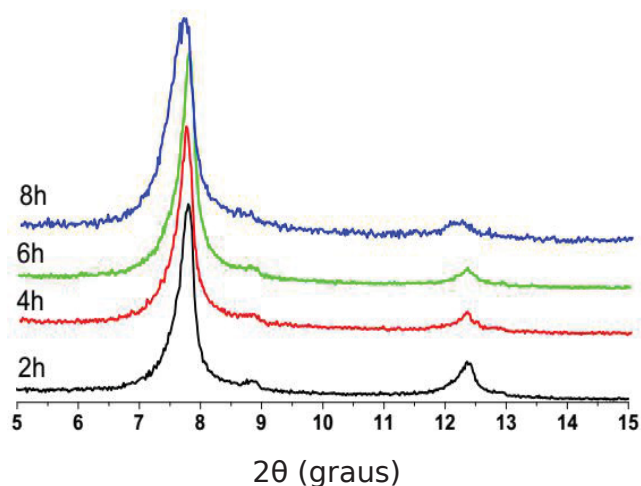
Entrada	Amostra	IMZ (% m/m)	Tempo (h)	$d_{001}$ nm	$\Delta d_{001}$ nm	$\alpha(\%)$
1	Kaol	-	-	0,72	-	-
2		10	10	1,13	0,41	22
3		20	10	1,13	0,41	47
4		30	10	1,13	0,41	61
5	IMZ	50	10	1,13	0,41	92
6		50	8	1,13	0,41	90
7		50	6	1,13	0,41	90
8		50	4	1,13	0,41	89
9		50	2	1,13	0,41	83

$d_{001}$  Espaço interplanar basal;  $\Delta d_{001}$  variação do espaço interplanar dos materiais híbridos em relação à caulinita;  $\alpha(\%)$  percentagem de intercalação.

Após este procedimento, a partir das melhores condições (entrada 5), foram reali-

zados experimentos a fim de reduzir o tempo de mistura (entradas 6-9) porém, a porcentagem de intercalação diminuiu (entrada 9) evidenciando assim a importância de tempos maiores para as misturas (Figura 21).

Figura 21 – Padrões de difratometria de raios X de intercalados de Kaol com imidazol (IMZ-50%) em diferentes tempos de intercalação.

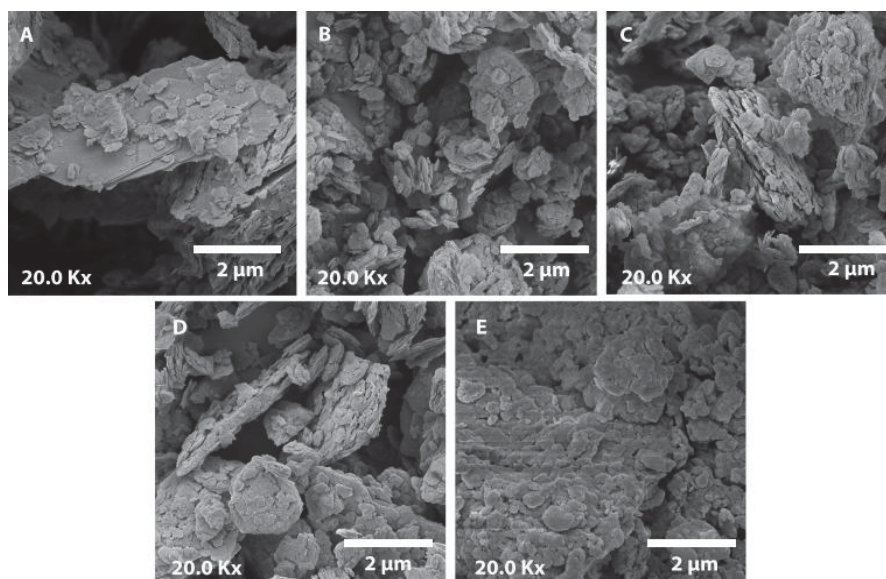


Fonte: O autor (2018).

A Figura 22 apresenta as imagens de MEV da Kaol e dos compostos formados a partir de sua intercalação com IMZ. Para a Kaol é possível observar estruturas empilhadas na forma de placas com um diâmetro médio em torno de 4-5  $\mu\text{m}$  o que está de acordo com dados da literatura.<sup>114</sup> Após a modificação com IMZ, como esperado, o tamanho médio das partículas de Kaol diminuíram devido ao cisalhamento mecânico (IMZ-10%, IMZ-20%, IMZ-30%). Além disso, o aumento da quantidade de IMZ promoveu uma mudança na morfologia da amostra tornando-a mais agregada (IMZ-50%). Apesar do alto cisalhamento mecânico promovido pelo moinho de bolas esta metodologia não deteriorou a estrutura cristalina, como observado pelos padrões de DRX (Figuras 20 e 21). Estudos anteriores reportam que o processamento da Kaol por técnicas mecano-químicas promovem em muitos casos uma diminuição na intensidade da reflexão básica da Kaol ( $d_{001}$ ) já na primeira hora de moagem formando uma estrutura amorfa de caulinita com quartzo nanocristalino.<sup>114–117</sup> Neste caso, esta reflexão permanece mesmo depois 10 horas de moagem o que torna esta metodologia atraente pois garante que a estrutura lamelar da Kaol seja preservada mesmo após longos períodos de alto cisalhamento mecanoquímico.



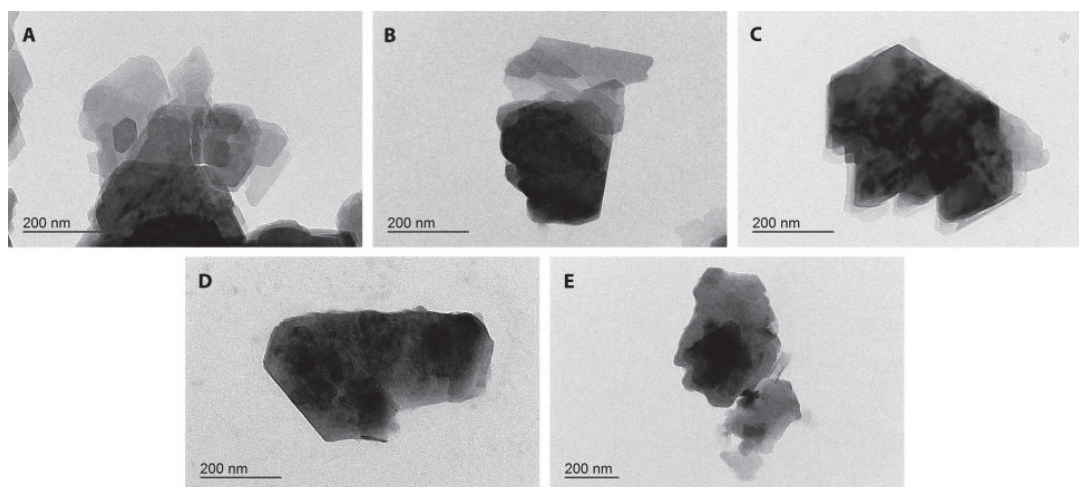
Figura 22 – Imagens de MEV da Kaol (A), e os compostos formados com IMZ: IMZ-10% (B), IMZ-20% (C), IMZ-30% (D) e IMZ-50% (E).



Fonte: O autor (2018).

A Figura 23 apresenta as imagens de TEM. É possível observar que as partículas de Kaol (A) possuem uma morfologia pseudo-hexagonal que é característico desse tipo de argilo-mineral.<sup>115</sup> Após a intercalação com IMZ, de forma geral em todas as amostras (B-E) observou-se uma agregação de cristais de IMZ na superfície das partículas de Kaol que resultou em um desfoque na morfologia original tornando as bordas das partículas mal definidas sendo este efeito mais evidenciado para amostra IMZ-50% (E).

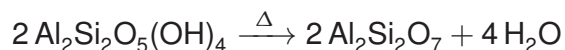
Figura 23 – Imagens de TEM da Kaol (A), e os compostos formados com IMZ: IMZ-10% (B), IMZ-20% (C), IMZ-30% (D) e IMZ-50% (E).



Fonte: O autor (2018).

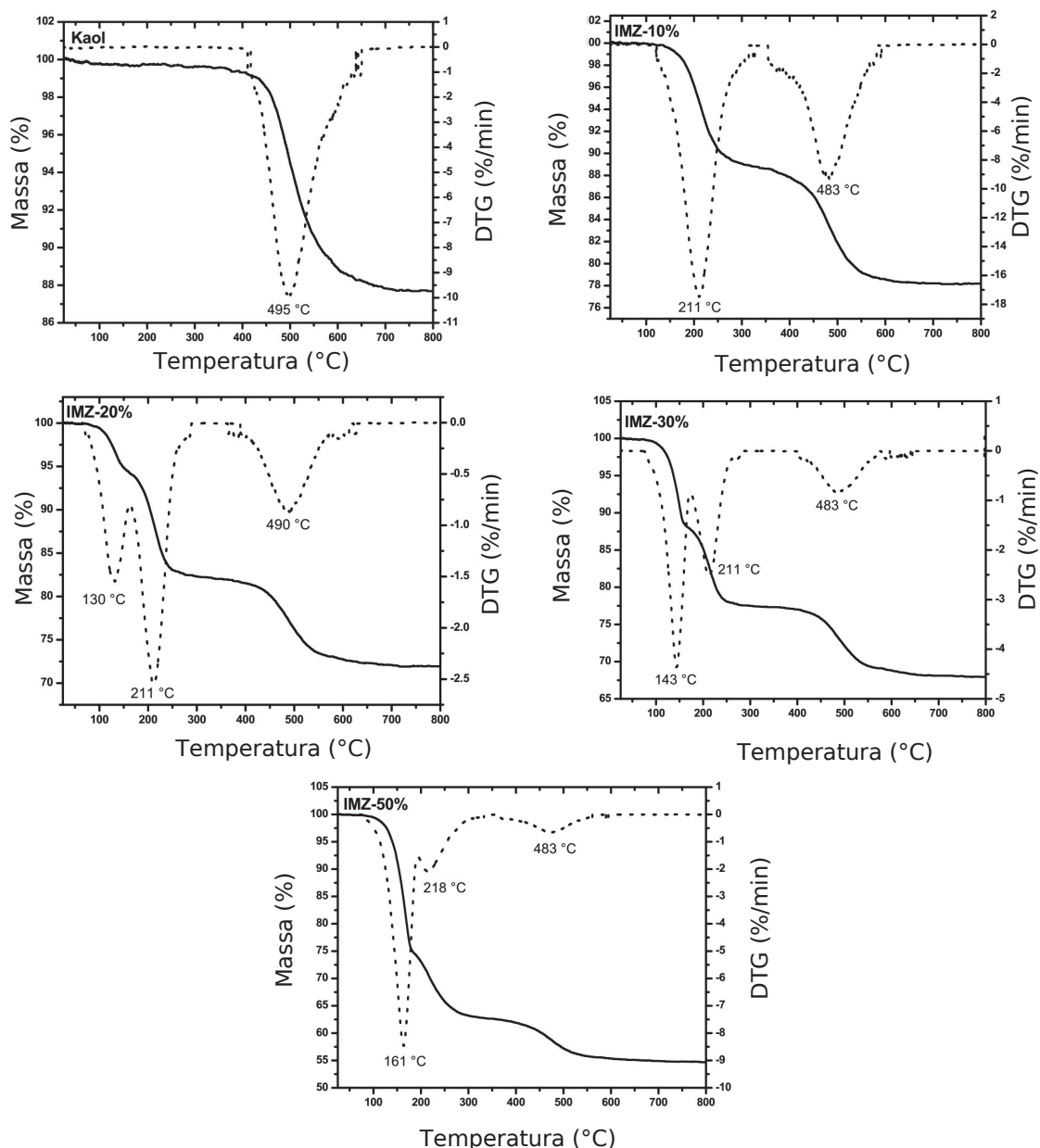
A Figura 24 apresenta as curvas de TG e DTG para a Kaol e para os compostos formados com IMZ. Para a caulinita (Kaol) foi possível observar uma perda de massa

majoritária em 495 °C, sendo atribuída a reações de desidroxilação dos grupos Al–OH.



Reação de desidroxilação da Kaol segundo Sperinck et al (2011)<sup>118</sup>

Figura 24 – Curvas de TG e DTG da Kaol, e dos compostos formados com IMZ: IMZ-10%, IMZ-20%, IMZ-30% e IMZ-50%



Fonte: O autor (2018).

Já para as amostras modificadas com IMZ foi observado três perfis de perda de massa. O primeiro entre 130 e 160 °C é atribuído a decomposição do IMZ na região intramelar da Kaol. O segundo entre 211 e 218 °C corresponde a decomposição de IMZ

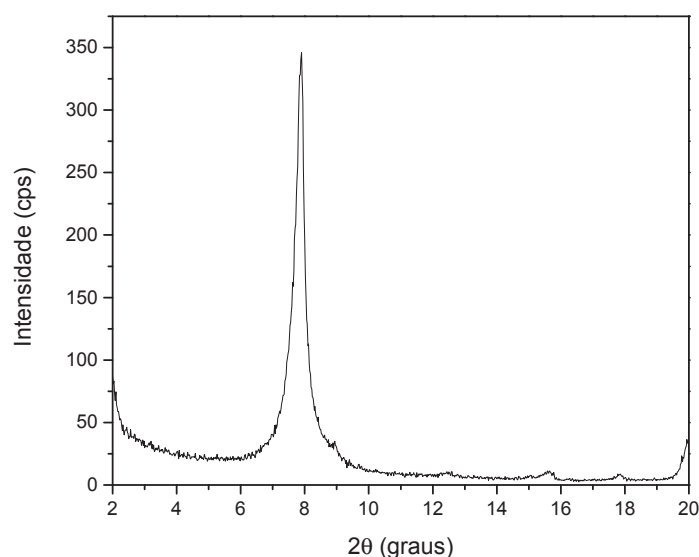


adsorvido na superfície da Kaol<sup>119</sup> e por fim na região entre 480 a 490 °C novamente foi possível observar as reações de desidroxilação dos grupos estruturais Al–OH. Também foi possível observar a partir das curvas de DTG que as intensidades dos picos entre 130-160 e 211-218 correspondentes a primeira e segunda região de perda de massa são inversamente proporcionais dependendo da percentagem de intercalação, sendo assim mais um indicativo que a primeira região corresponde a degradação do IMZ na região intralamelar e a segunda região corresponde ao IMZ adsorvido na superfície da Kaol. Estes resultados foram semelhantes aos previamente obtidos por Faria e colaboradores<sup>120</sup> para a intercalação de ácido picolínico (PA) e dipicolínico (DPA) em Kaol.

Após o processo de intercalação com o objetivo de verificar se o IMZ seria lixiviado da estrutura interna da Kaol, a amostra IMZ-50% foi submetida a vários ciclos de lavagem com etanol utilizado um extrator soxhlet. Após 72h de ciclos de extração a amostra IMZ-50% foi seca em estufa à uma temperatura de aproximadamente 60°C durante 24h e então submetida a análise de DRX.

A Figura 25 mostra os resultados de DRX para a amostra IMZ-50% após o processo de lavagem em soxhlet. Os resultados indicam claramente a presença de IMZ na região interlamelar da Kaol com distância basal de 1,13 nm. Mesmo após 72h de ciclos de extração não foi observado nenhum pico de difração na região  $d_{001}$  em  $12^\circ$  ( $2\theta$ ) evidenciando assim a forte interação existente entre IMZ e Kaol.

Figura 25 – Análise de difração de raios-X obtido após 72h lavagem com etanol em soxhlet



Fonte: O autor (2018).

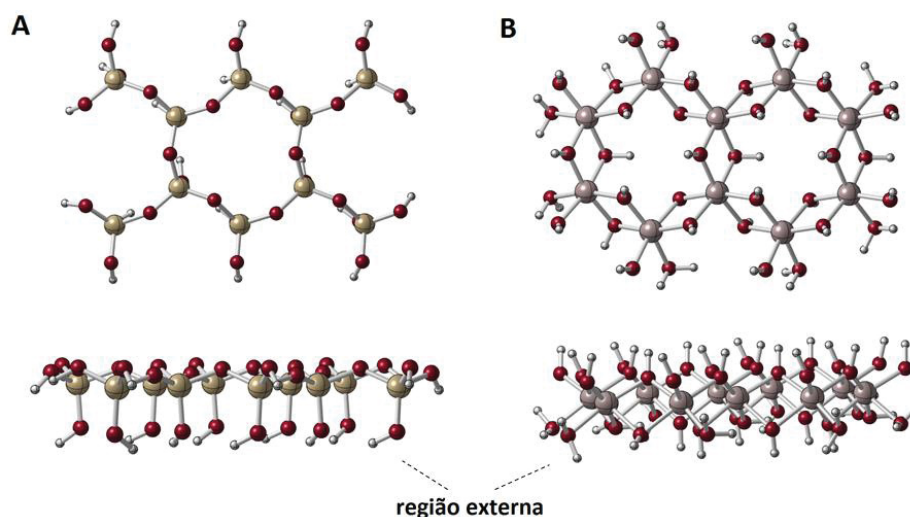
Para investigar as interações construtivas mais importantes entre o intercalato e as lamelas de Kaol foram realizados calculos teóricos aplicando a Teoria do Funcional da Densidade. Os resultados foram discutidos detalhadamente abaixo.

## 5.2.1 Estudo teórico da intercalação da Kaol com IMZ

### 5.2.1.1 Construção de *clusters* com carga zero

Após a escolha do tamanho dos *clusters* — compatíveis com o volume molecular dos intercalatos — foi realizado ajuste da carga total das estruturas por meio da adição de átomos de hidrogênio aos oxigênios periféricos (Figura 26). A determinação do número de hidrogênios adicionados foi feita de modo a se obter camada fechada, tendo em vista a valência média dos oxigênios, resultando em um *cluster* com carga zero e, consequentemente, respeitando a característica natural do material. Portanto, dois átomos de hidrogênio foram adicionados aos oxigênios da região externa (não interagente com o intercalato), como mostrado na Figura 26, mantendo-se os hidrogênios naturais da lamela (sendo um em cada oxigênio). Assim, a parte interagente da lamela com o intercalato permanece com características mais próximas do material. No caso da lamela de silícios, foi necessária apenas a adição de um átomo de hidrogênio a cada oxigênio periférico, resultando em estrutura neutra. Os únicos átomos dos *clusters* submetidos a processo de otimização foram os hidrogênios adicionados nos oxigênios periféricos — em mesmo nível de teoria utilizado para a posterior otimização dos intercalados.

Figura 26 – *Clusters* da lamela de silício (A) e alumínio (B) da caulinita evidenciando sua região externa.



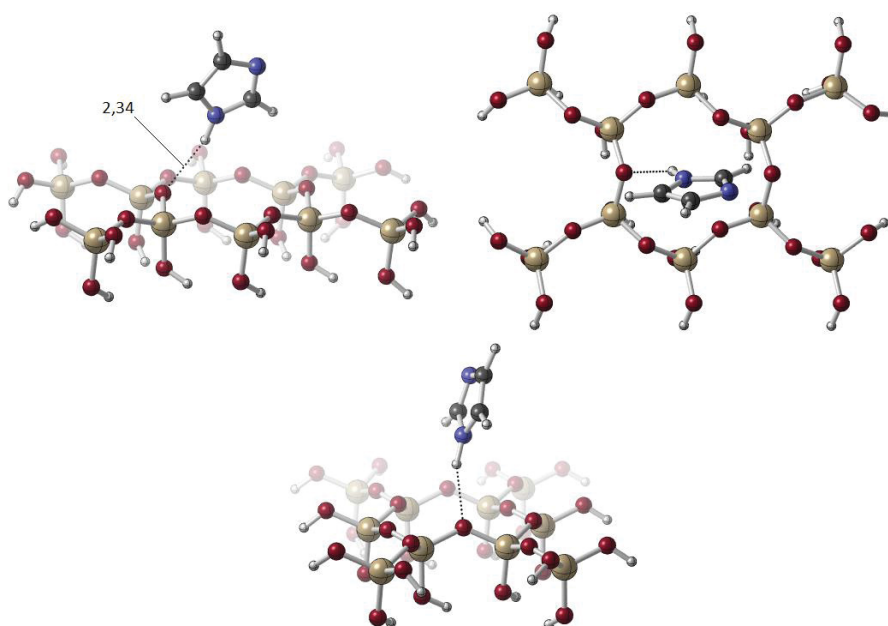
Fonte: O autor (2018).

### 5.2.1.2 Interação do IMZ com as lamelas da caulinita

Para investigar as interações do IMZ com as lamelas de Kaol inicialmente, foi averiguada a interações de IMZ na lamela de silícios. Durante o processo de otimização de sua geometria, foi observada a aproximação do grupo N–H do intercalato ao oxigênio da lamela, indicando possível formação de ligação de hidrogênio do tipo N–H $\cdots$ O (Figura 27), com o IMZ posicionado na região central do anel de Si–O. Cálculos teóricos indicaram

energia de interação de  $-2,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ . De fato, a hipótese de formação de ligação de hidrogênio foi confirmada por cálculos NBO (*Natural Bond Orbital Analysis*), que apontaram, ainda, outras sete interações hiperconjugativas entre o IMZ e o *cluster*, porém muito mais fracas. No total, foi observada estabilização por hiperconjugação de  $4,21 \text{ kcal mol}^{-1}$ , sendo mais de 70% ( $3,01 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) resultantes da ligação de hidrogênio do tipo  $(\text{O})\text{NL} \cdots \sigma^*(\text{N}-\text{H})$  (Figura 27), evidenciando sua importância para a alta taxa de intercalação experimental do IMZ na Kaol.

Figura 27 – Estrutura otimizada do IMZ no *cluster* da lamela de silício (em três diferentes ângulos de imagem) e ligação de hidrogênio do tipo  $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$

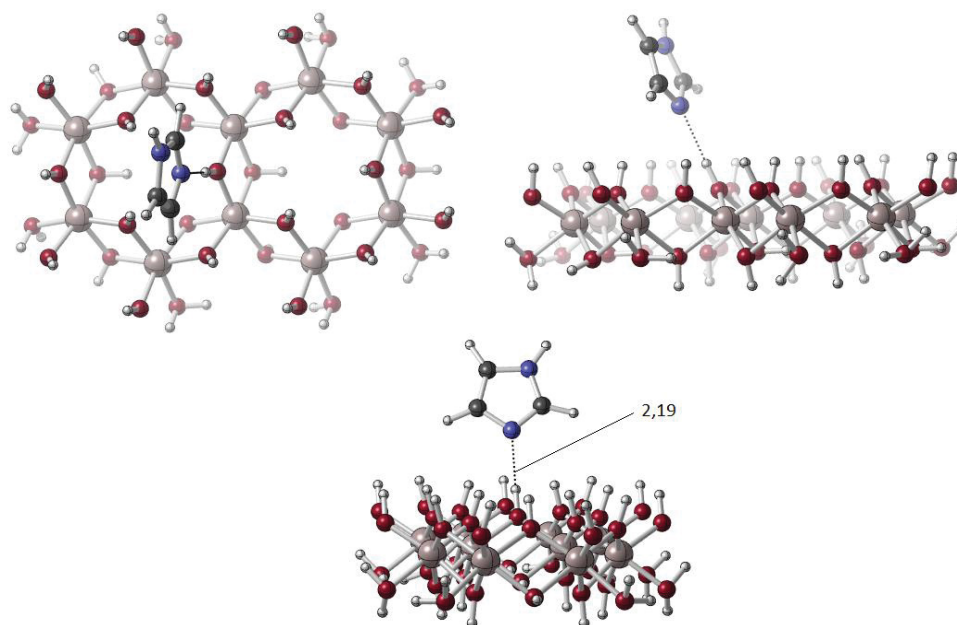


Fonte: O autor (2018).

Tendo em vista o IMZ possuir um par de elétrons NL do nitrogênio, foi proposto que o IMZ também pudesse atuar como receptor de ligações de hidrogênio. Assim, a posição inicial da molécula de IMZ na lamela de alumínio foi propícia à formação dessa interação. Após encontrar a geometria otimizada, foi calculada energia de interação de  $-6,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ , indicando que ambas as lamelas da caulinita favorecem o processo de intercalação desse substrato, sendo, porém, a de  $\text{Al}-\text{O}$  mais importante. A Figura 28 traz a geometria otimizada desse sistema, sendo possível observar a interação por ligação de hidrogênio do tipo  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{N}$ . Novamente, cálculos NBO corroboraram essa hipótese, indicando que essa interação  $(\text{N})\text{NL} \cdots \sigma^*(\text{O}-\text{H})$  apresenta energia de  $7,29 \text{ kcal mol}^{-1}$ , contribuindo altamente com a estabilização do material híbrido evidenciando a alta taxa de intercalação experimental do IMZ na caulinita (92%). Outras interações (secundárias) também foram observadas pelo cálculo NBO, apresentando, porém, energias de no máximo  $0,12 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Portanto, os resultados de cálculos teóricos estão de acordo com as taxas de intercalação experimentais indicando que a possibilidade de formação de ligação de hidrogênio tem

alta importância na intercalação do substratos propostos, ratificando outros estudos nesse sentido.<sup>121</sup>

Figura 28 – Estrutura otimizada do IMZ no *cluster* da lamela de alumínio (em três diferentes ângulos de imagem) e distância (Å) da ligação de hidrogênio do tipo O–H...N



Fonte: O autor (2018).

### 5.3 PROPRIEDADES DOS COMPÓSITOS

#### 5.3.1 Comparação da estrutura e morfologia

Para avaliar as propriedades morfológicas dos compósitos, a Figura 41 (A-J) (veja em apêndice A) apresenta imagens de MEV dos materiais obtidos. Para o iPP (A) observou-se uma morfologia lisa. Já para os compósitos, de modo geral, as argilas apresentaram morfologias aglomeradas com uma pequena quantidade de lamelas esfoliadas. Além disso, foi possível observar o efeito do agente compatibilizante nas propriedades interfaciais do iPP/kaol. Este efeito tornou-se claro ao comparar as imagens (B-D) com (E, F e H). Em (B) os tactóides de kaol não compatibilizados foram arrancados da superfície quando submetidos à fratura criogênica<sup>i</sup>, indicando assim uma baixa interação entre iPP/kaol devidos aos grupos hidrofílicos da Kaol.<sup>122</sup> Por outro lado, em amostras funcionalizadas com OCTEO, a dispersão de argilas foi aumentada e em (G, I e J), observou-se que as lamelas de kaol foram bem dispersas, indicando que a interação com a matriz é maior e, portanto, a fratura tende a se propagar ao longo da matriz e não na interface entre a matriz (iPP) e o reforço (kaol).

<sup>i</sup> Fratura realizada sob nitrogênio líquido

### 5.3.2 Comportamento térmico e estrutura cristalina dos compósitos iPP

Os resultados sobre o comportamento térmico do iPP e dos compósitos iPP/kaol obtidos a partir das curvas de TG e DTG (veja em apêndice B, Figuras 42, 43) apresentaram um único perfil de degradação térmica. Estes resultados também são apresentados na Tabela 6. As temperaturas de decomposição foram caracterizados pela temperatura em que houve a perda de 5% em massa (T5%) e 80% em massa (T80%).

Quando avaliamos a temperatura de decomposição térmica do iPP e dos compósitos iPP/kaol, observou-se em alguns casos a diminuição da temperatura de decomposição inicial (T5%) (Tabela 6 entradas 2-5,7,8,10,12,13,15). Alguns autores atribuem esta condição à reações de desidroxilação endotérmica para a fase de metacaulim como citado na seção 5.2.<sup>123, 124</sup>

Tabela 6 – Análise termogravimétrica do iPP e compósitos com e sem compatibilizante

Entrada	Amostra	Perda de Massa	
		T5%	T80%
1	iPP	269,1	335,0
2	K5	261,0	247,0
3	K10	264,3	338,0
4	K15	267,0	339,0
5	K5O10	266,0	343,0
6	K10O10	270,0	344,0
7	K15O10	265,0	344,0
8	K5O20	267,3	346,0
9	K10O20	270,0	350,0
10	K15O20	263,0	367,3
11	K5I10	271,0	372,4
12	K10I10	265,4	373,0
13	K15I10	261,4	373,0
14	K5I20	276,0	373,2
15	K10I20	266,0	374,0
16	K15I20	271,0	374,2

Legenda: T5%, temperatura de perda de 5% em massa; T80%, temperatura de perda de 80% em massa

Para a temperatura em que 80% da massa é perdida (T80%) em todos os casos com exceção da amostra K5 (entrada 2) esta temperatura foi maior em relação ao iPP. Além disso, foi possível observar a influência da natureza do silano na melhoria desta condição, sendo esta, dependente da proporção em massa de silano (entradas 5-10, 11-16) e do tipo do silano utilizado (entradas 10 e 16). A melhor condição para T80% foi utilizando IBTMS (entrada 16) em que foi obtido um aumento de 39,2 °C. Estudos semelhantes relataram um aumento substancial nas temperaturas máximas de degradação de compósitos compatibilizados sendo atribuído ao aumento das interações interfaciais entre matriz polimérica e reforço.<sup>28</sup> Até o momento, Batistella e colaboradores descreveram os melhores resultados

para estabilidade térmica de compósitos PP/kaol.<sup>29</sup> Dados semelhantes também foram relatados para Zhang e colaboradores.<sup>28</sup> Ambas as pesquisas reportaram um aumento na estabilidade térmica na ordem de 26 °C. Neste trabalho, o aumento da estabilidade térmica atingiu 39,2 °C, evidenciando assim a qualidade desta metodologia.

A Figura 45 (veja em apêndice B), apresenta as curvas de fusão e cristalização de iPP e compósitos. Os dados térmicos obtidos a partir dessas curvas estão resumidos na Tabela 7. De modo geral, não houve alteração significativa na temperatura de fusão ( $T_m$ ) dos compósitos contendo kaol e kaol funcionalizada com OCTEO e IBTMS. A Tabela 7 mostra que  $T_{c, início}$  do iPP (entrada 1) aumenta com a adição de kaol (entradas 2-4), após a compatibilização com OCTEO e IBTMS foi possível observar que, para maiores proporções de kaol houve um aumento em  $T_{c, início}$  sendo esta condição novamente dependente da proporção em massa do silano (entradas 5-10 e 11-16) e do tipo do silano utilizado (entradas 10 e 16). Estudos demonstram que quando a interface polímero/argilo mineral se torna mais compatível devido a inserção de moléculas que promovem interações interfaciais específicas, existe um rápido transporte de calor que permite que a matriz polimérica atinja uma temperatura de cristalização muito mais rápido. Além disso, tais interações não só facilitam o processo de nucleação como também restringem o movimento das cadeias de poliméricas resultando em um aumento da cinética de cristalização da matriz polimérica.<sup>125-127</sup>

Tabela 7 – Propriedades térmicas do iPP e dos compósitos com e sem compatibilizante obtidas a partir das curvas de DSC

Entrada	Amostra	$\Delta H_m$ (J/g)	Cristalinidade (%)	$T_m$ (°C)	$T_c$ , pico (°C)	$T_c$ , início (°C)
1	iPP	62	28,0	167	109	113
2	K5	69	37,0	168	112	116
3	K10	79	42,0	167	115	116
4	K15	84	45,0	154	116	119
5	K5O10	85	45,0	168	117	121
6	K10O10	91	46,0	167	118	122
7	K15O10	91	46,0	166	118	123
8	K5O20	82	46,0	169	119	124
9	K10O20	92	46,3	166	119	124
10	K15O20	92	49,0	168	119	124
11	K5I10	88	50,0	167	119	125
12	K10I10	103	52,0	168	119	125
13	K15I10	104	52,1	168	120	125
14	K5I20	93	52,2	164	121	126
15	K10I20	95	54,0	167	121	126
16	K15I20	113	57,0	169	122	127

Legenda:  $\Delta H_m$ : entalpia de fusão;  $T_m$ : temperatura de fusão;  $T_c$ , início: temperatura de início da cristalização;  $T_c$ , pico: temperatura de pico de cristalização.

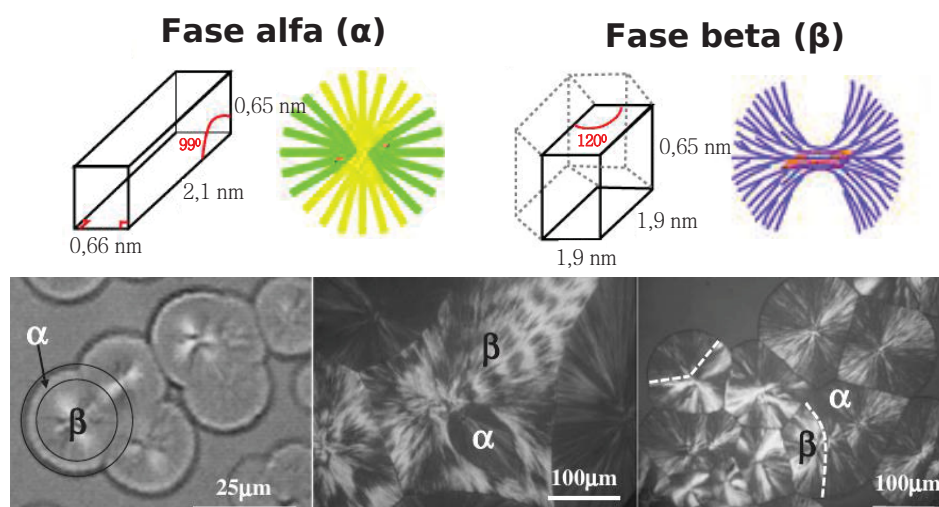
Os dados apresentados na Tabela 7 indicam que após a adição de kaol, a cristalinidade do iPP aumenta 17%, e esta, é dependente da proporção em massa de kaol (entradas 2-4). Após a adição das amostras funcionalizadas com OCTEO e IBTMS a cristalinidade



torna-se dependente da proporção em massa de kaol (entradas 5-7, 8-10, 11-13 e 14-16), da proporção em massa do silano (entradas 5-10 e 11-16) e do tipo do silano utilizado (entradas 10 e 16), sendo a cristalinidade mais alta para a amostra K15I20 (entrada 16) com um aumento de 29%. Em geral, a cristalização polimérica na presença de argilo minerais é um processo complexo e o seu mecanismo ainda não foi totalmente compreendido.<sup>128</sup> O iPP pode cristalizar sobre 3 formas: alfa ( $\alpha$ ), beta ( $\beta$ ) e gama ( $\gamma$ ) sendo as mais encontradas a forma  $\alpha$  e  $\beta$ .<sup>127</sup>

A fase alfa ( $\alpha$ ) é a mais estável e a mais conhecida e seus cristais são monoclinicos (Figura 29 - (Fase  $\alpha$ )); A fase beta ( $\beta$ ) é uma fase metaestável e os cristais pseudo-hexagonais são principalmente encontrados em copolímeros em bloco de PP (Figura 29 (Fase  $\beta$ )). Esta forma foi descoberta por Padden e Keith em 1953. A presença de fase beta no homopolímero de iPP geralmente aumenta a sua ductilidade e resistência ao impacto; A fase gama ( $\gamma$ ) também é metaestável com cristais triclinicos. Esta forma é encontrada principalmente em polipropileno de baixa massa molar submetido a uma cristalização por alta pressão e uma taxa de resfriamento muito baixa.<sup>127</sup> Muitos fatores podem afetar a cristalização polimérica incluindo a topologia, condutividade térmica, interações interfaciais, dispersão da carga na matriz polimérica entre outros.<sup>129-133</sup> Neste trabalho, pelo menos dois entre esses quatro fatores podem desempenhar um papel importante no controle da cristalização do polímero, sendo atribuído principalmente à uma dispersão adequada de kaol na matriz polimérica promovida pelo cisalhamento mecânico e a uma maior interação polímero/carga, que favorece a formação de regiões de maior cristalinidade na matriz polimérica.<sup>134, 135</sup>

Figura 29 – Esquema representativo das estruturas  $\alpha$  e  $\beta$  do iPP



Fonte: Adaptado de Nakamura et al (2008).<sup>136</sup>

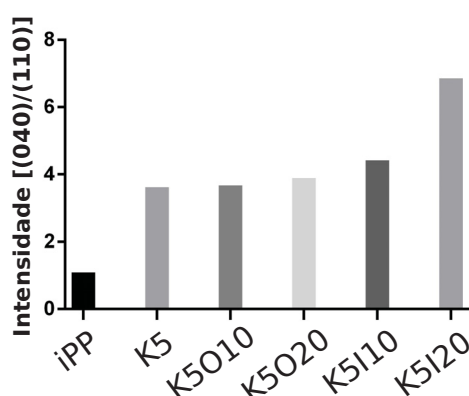
Para aprofundar o estudo sobre o efeito da kaol e compatibilizante na estrutura cristalina dos compósitos, foram realizadas análises por difração de raios-x e os padrões

são apresentados na Figura 46 (veja em apêndice C). Para o iPP, os picos de difração em  $2\theta = 14,2^\circ$ ,  $17,0^\circ$  e  $18,6^\circ$  foram designados como planos  $\alpha$ -cristalinos sendo  $\alpha(110)$ ,  $\alpha(040)$  e  $\alpha(130)$ .<sup>105</sup> Já para as amostras contendo Kaol funcionalizada com OCTEO e IBTMS, além dos picos característicos do iPP foi possível identificar picos em  $12,1^\circ$  e  $24,3^\circ$  característicos dos planos (001) e (002) da Kaol indicando assim que não houve a completa esfoliação da sua estrutura lamelar após o processamento mecânico.

Também foi possível observar a partir dos padrões de DRX que após a funcionalização da Kaol com OCTEO e IBTMS, os cristais do iPP continuaram sendo monoclicos do tipo alfa ( $\alpha$ ) sem a formação de estruturas beta ( $\beta$ ) ou gama ( $\gamma$ ). Contudo, a intensidade do plano de difração em (040) que é um plano paralelo ao substrato, mostra um aumento em comparação com o plano (110). Para melhor visualizar este efeito a Figura 30 relaciona a razão de intensidade entre os planos (040) e (110). As análises foram realizadas mantendo-se a menor quantidade da Kaol na amostra (5%) variando apenas as quantidades de OCTEO e IBTMS a fim de minimizar possíveis alterações na estrutura cristalina promovidas pela Kaol.

Analisando o gráfico mostrado na Figura 30, foi possível identificar que a intensidade da razão entre os planos (040)/(110) foi proporcional ao tipo de silano utilizado bem como a sua proporção em massa ( $\text{OCTEO}10\% < \text{OCTEO}20\% < \text{IBTMS}10\% < \text{IBTMS}20\%$ ). Estudos reportam que este aumento ocorre devido os cristais formados durante o processo de nucleação se orientarem preferencialmente perpendiculares ao substrato sendo ocasionado pelo aumento da energia superficial após o processo de funcionalização.<sup>137, 138</sup> Desta maneira conclui-se que o IBTMS comparado ao OCTEO é mais eficaz na melhoria das propriedades interfaciais entre PP e Kaol.

Figura 30 – Relação da intensidade de difração para os planos [(040)/(110)].



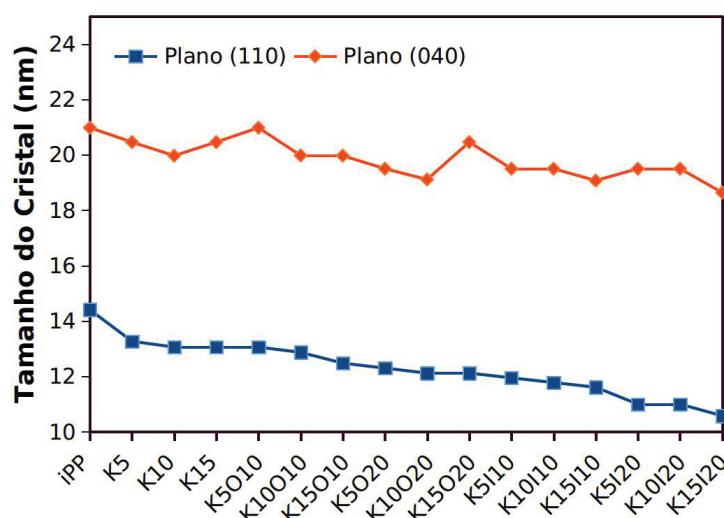
Fonte: O autor (2018).

A Figura 31 mostra o tamanho aparente dos cristais nos planos (110) e (040), para o iPP e para os compósitos contendo kaol e kaol funcionalizada com OCTEO e IBTMS. Todos os valores foram calculados a partir da equação de Scherrer (Equação 4.2). A partir



dos resultados obtidos foi possível observar que o tamanho dos cristais perpendiculares aos planos (110) e (040) foram inferiores aos do iPP sendo este efeito mais pronunciado para o plano (110). Estes resultados corroboram com os valores de cristalinidade obtidos por DSC, indicando que após a compatibilização com OCTEO e IBTMS o número de sítios de nucleação ocorreu de maneira mais rápida, que por sua vez, proporcionou a diminuição dos cristais, aumentando assim a cristalinidade do compósito.<sup>126</sup>

Figura 31 – Tamanho aparente dos cristais nos planos (110) e (040) obtidos a partir das análises de DRX para o iPP, para os compósitos contendo kaol e kaol funcionalizada com OCTEO e IBTMS



Fonte: O autor (2018).

A Figura 47 (veja em apêndice D) mostra os espectros de IVTF-ATR para o iPP e para as amostras contendo Kaol modificada. As posições e atribuições das bandas de vibração são apresentadas na Tabela 8. Em comparação com o espectro IVTF-ATR do PP, para as amostras contendo Kaol modificada podem ser observadas novas bandas em 3 regiões entre:  $3695\text{--}3620\text{ cm}^{-1}$  atribuídas aos estiramentos internos e externos de Al-OH;  $1107\text{--}1009\text{ cm}^{-1}$  atribuídas aos estiramentos simétricos e assimétricos de Si-O e  $538\text{--}472\text{ cm}^{-1}$  atribuídas as deformações de Si-O-Al e Si-O-Si.

A partir dos espectros de IVTF-ATR pode ser determinado a orientação da lamela de Kaol na matriz de iPP (Figura 32 A-B) conforme metodologia descrita por Elton e colaboradores.<sup>103</sup> Após a funcionalização da Kaol com OCTEO e IBTMS pode ser observado que houve uma diminuição do índice K (B) indicando um aumento na orientação da Kaol paralela a matriz polimérica (A). Essa orientação foi dependente da quantidade e do tipo de silano utilizado ( $\text{OCTEO}10\% < \text{OCTEO}20\% < \text{IBTMS}10\% < \text{IBTMS}20\%$ ). Estudos reportam que a orientação do agente de enchimento na matriz polimérica ocorrem devido a um mecanismo de quimiosorção.<sup>139</sup> Neste caso, este fenômeno pode ser atribuído a modificação nas bordas e na superfície da Kaol que faz com que o processo de nucleação e a

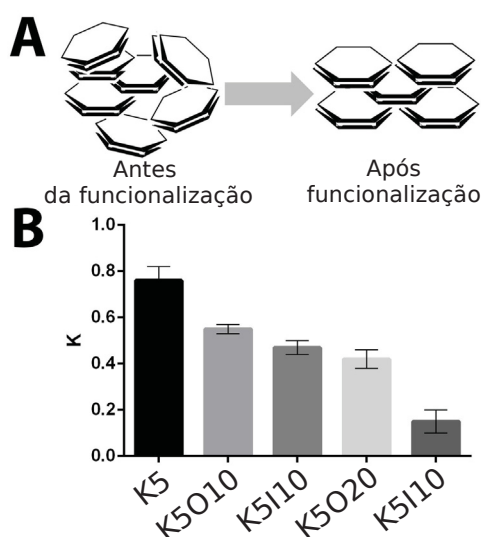
cristalização interfacial lateral seja facilitado orientando paralelamente as lamelas de Kaol à superfície do filme polimérico (A).<sup>139</sup>

Tabela 8 – Posições e atribuições das bandas de vibração IVTF-ATR do PP e amostras contendo Kaol modificado

Número de onda $\text{cm}^{-1}$	Grupo de absorção e tipo de vibração do iPP	Grupo de absorção e tipo de vibração das amostras contendo Kaol modificada
3695, 3654	-	Estiramento Al–OH da superfície
3620	-	Estiramento Al–OH interno
2916	$\nu_a(\text{CH}_2)$	$\nu_a(\text{CH}_2)$
2959	$\nu_a(\text{CH}_3)$	$\nu_a(\text{CH}_3)$
2881	$\nu_s(\text{CH}_3)$	$\nu_s(\text{CH}_3)$
2841	$\nu_s(\text{CH}_2)$	$\nu_s(\text{CH}_2)$
1460	$\delta_a(\text{CH}_3)$	$\delta_a(\text{CH}_3)$
1376	$\delta_s(\text{CH}_3)$	$\delta_s(\text{CH}_3)$
1357	$\gamma\omega(\text{CH}_2\text{CH})$	$\gamma\omega(\text{CH}_2\text{CH})$
1328	$\gamma\omega(\text{CH}_2\text{CH})$	$\gamma\omega(\text{CH}_2\text{CH})$
1170, 1153	$\gamma\omega(\text{CH}_3), \delta(\text{CH}_2), \delta(\text{CH})$	$\gamma\omega(\text{CH}_3), \delta(\text{CH}_3), \delta(\text{CH})$
1107	-	$\nu_s(\text{Si-O})$
1033, 1009	-	$\nu_a(\text{Si-O})$
975, 899	$\gamma r(\text{CH}_3), \nu r(\text{CH}_2), \nu r(\text{CH})$	$\gamma r(\text{CH}_3), \nu r(\text{CH}_2), \nu r(\text{CH})$
841, 810	$\gamma r(\text{CH}_2), \nu r(\text{CH}), \nu r(\text{CH}_2)$	$\gamma r(\text{CH}_2), \nu r(\text{CH}), \nu r(\text{CH}_2)$
765	$\gamma\omega(\text{CH}_2)$	$\gamma\omega(\text{CH}_2)$
538	-	deformação Si–O–Al
472	-	deformação Si–O–Si

Legenda:  $\nu_s$ -estiramento simétrico e  $\nu_a$ -assimétrico,  $\delta_s$ -deformação simétrica e  $\delta_a$ -assimétrica,  $\gamma\omega$ -wagging vibration,  $\gamma r$ -rocking vibration

Figura 32 – Índice K para as amostras contendo Kaol modificada com OCTEO e IBTMS

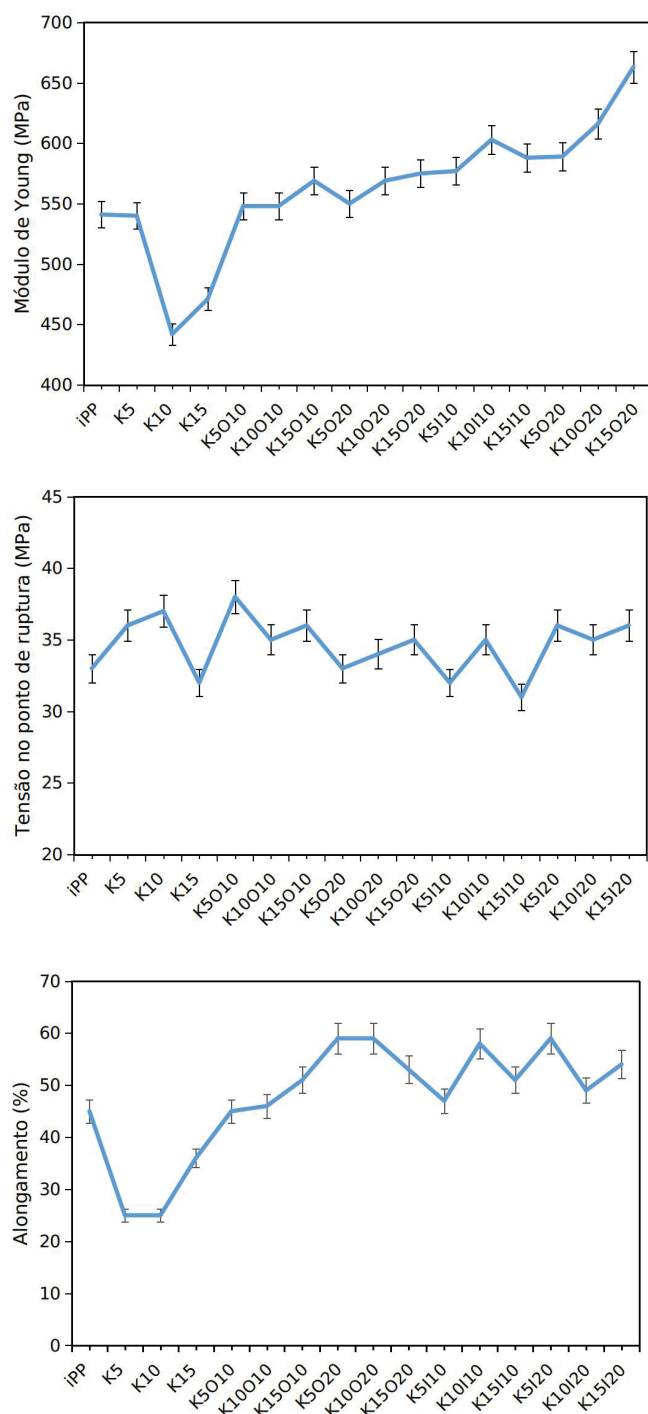


Fonte: O autor (2018).

### 5.3.3 Propriedades de tensão

A Figura 48 (veja em apêndice E) apresenta as curvas de tensão-deformação para o iPP, para os compósitos contendo Kaol e Kaol funcionalizada com OCTEO ou IBTMS.

Figura 33 – Resultados obtidos a partir das curvas de tensão-deformação para o iPP, para os compósitos contendo kaol e kaol funcionalizada com OCTEO e IBTMS



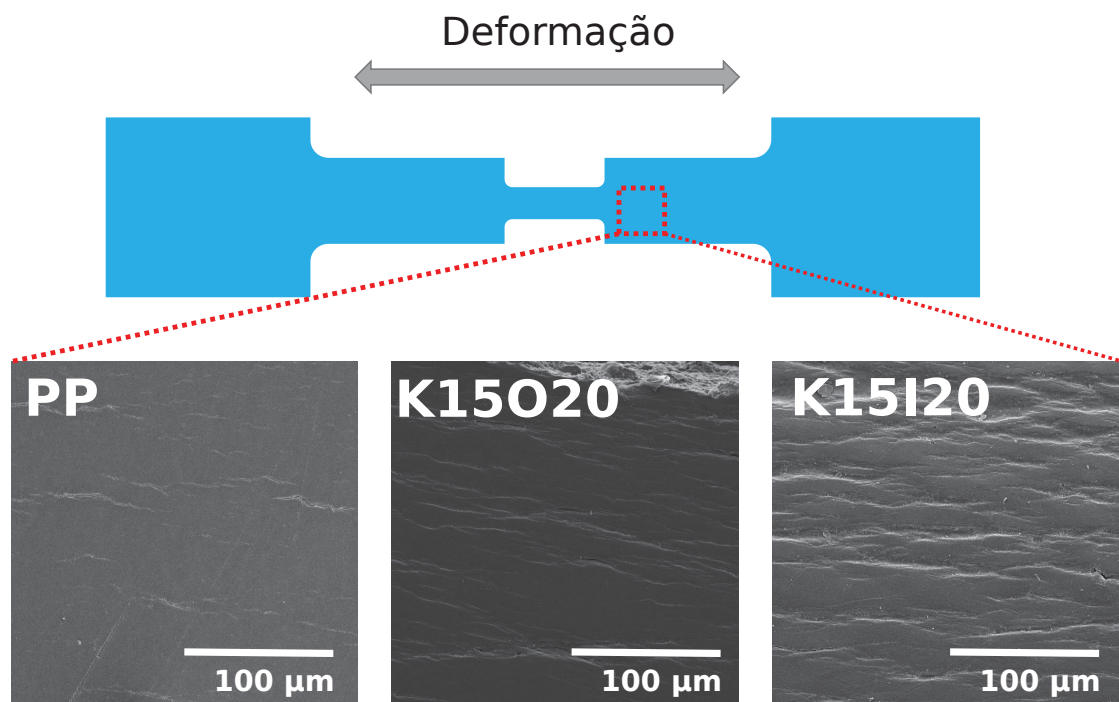
As propriedades mecânicas dos compósitos dependem fortemente do tamanho de partícula, do grau de dispersão e da adesão interfacial.<sup>140,141</sup> Em geral, foi observado que

o aumento na quantidade de Kaol, proporcionou a diminuição nos valores do Módulo de Young, tensão no ponto de ruptura, e alongamento (%) (Figura 33). Isso ocorre pois existe uma baixa compatibilidade interfacial entre iPP/Kaol fazendo com que a falha se propague na interface matriz/carga.<sup>141</sup>

Após a compatibilização com OCTEO e IBTMS, o módulo de Young foi dependente da proporção em massa de Kaol, da proporção em massa do silano e do tipo do silano utilizado sendo os melhores resultados obtidos com as amostras funcionalizadas com IBTMS (Figura 33). Esta condição evidencia uma boa compatibilidade entre iPP/Kaol devido à melhoria nas propriedades interfaciais proporcionadas pela compatibilização da Kaol com OCTEO e IBTMS que afetaram diretamente a cristalinidade do compósitos devido a diminuição dos cristais da fase  $\alpha$ .<sup>142,143</sup>

Para tensão no ponto de ruptura não foi possível observar um padrão na melhoria desta propriedade quando adicionamos Kaol ou Kaol funcionalizada com OCTEO e IBTMS. O melhor resultado obtido foi para a amostra K5O10 em que a tensão no ponto de ruptura foi de 38,4 MPa, que corresponde a um ganho de 14% comparado ao iPP.

Figura 34 – Imagens obtidas por MEV em região selecionada (quadrado vermelho) dos corpos de prova de PP e para as amostras contendo Kaol funcionalizadas após a solicitação mecânica.



Fonte: O autor (2018).

Para o alongamento no ponto de ruptura foi possível observar um aumento expres-

sivo após funcionalização com OCTEO e IBTMS. Além disso, as imagens de MEV após a solicitação mecânica indicam um aumento na deformação do corpo de prova (Figura 34). Estas observações indicaram que a modificação da kaol com OCTEO e IBTMS induzem de forma eficiente a rigidez da matriz de PP sem perder a ductilidade.

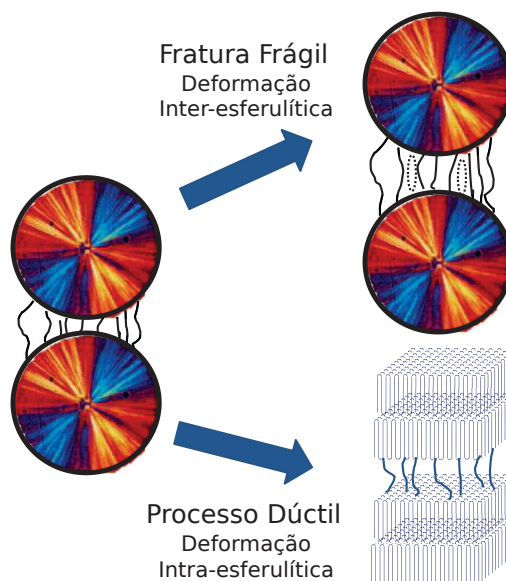
Levando-se em consideração os mecanismos que desempenham um papel importante no processo de cristalização polimérica citados no item 5.2.2, nesta etapa foram considerados alguns possíveis fatores que podem contribuir para o aumento observado do alongamento no ponto de ruptura após a funcionalização da Kaol com OCTEO e IBTMS sendo:

1. Melhoria nas interações interfaciais promovida pelos silanos;<sup>144</sup>
2. Maior orientação das lamela de Kaol na matriz polimérica. Sob tais condições existe um aumento no cisalhamento interfacial que faz com que o estresse mecânico seja melhor transferido para a carga ocasionando maiores deformações;<sup>144–146</sup>
3. Diferentes morfologias dos alfa cristais de PP que levam comportamentos frágeis (inter-esferulítica) e dúcteis (intra-esferulita) após a solicitação mecânica conforme modelo proposto por Wu e colaboradores.<sup>1</sup>

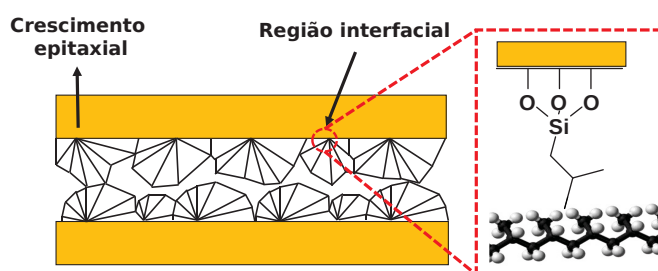
O modelo proposto por Wu e colaboradores para as diferentes morfologias cristalinas do PP pode ser observado na Figura 35. Segundo este modelo os cristais do tipo  $\alpha$  do iPP podem crescer em duas direções, radial e tangencialmente.<sup>1</sup> As lamelas do tipo R ou lamelas parentais, o processo de nucleação se inicia ao longo do raio da esferulita e a direção coincide com o eixo. A presença desse tipo de morfologia leva a um processo de deformação inter-esferulítica em que após a solicitação mecânica, existe um cisalhamento homogêneo onde a fratura ocorre entre os alfa cristais, o que fornece menores alongamentos (Figura 35 (A)). Já as lamelas do tipo T, crescem epitaxialmente a partir do ponto de origem (Figura 35 (B)). Esta morfologia proporciona uma melhor resistência das esferulitas que fornecem pontos de ancoragem durante o processo de deformação. Além disso, por meio desta morfologia, as esferulitas do tipo alfa apresentam um caráter mais rígido mantendo sua morfologia após a solicitação mecânica levando a maiores valores de módulos de Young e alongamento no ponto de ruptura.<sup>147–150</sup>

Figura 35 – Esquema da formação dos lamelas tipo  $\alpha$  para o iPP<sup>1</sup>: (a) processos frágeis e dúcteis sob sollicitação mecânica e (b) Modelo de crescimento epitaxial

(a) processos frágeis e dúcteis sob sollicitação mecânica



(b) Modelo de crescimento epitaxial



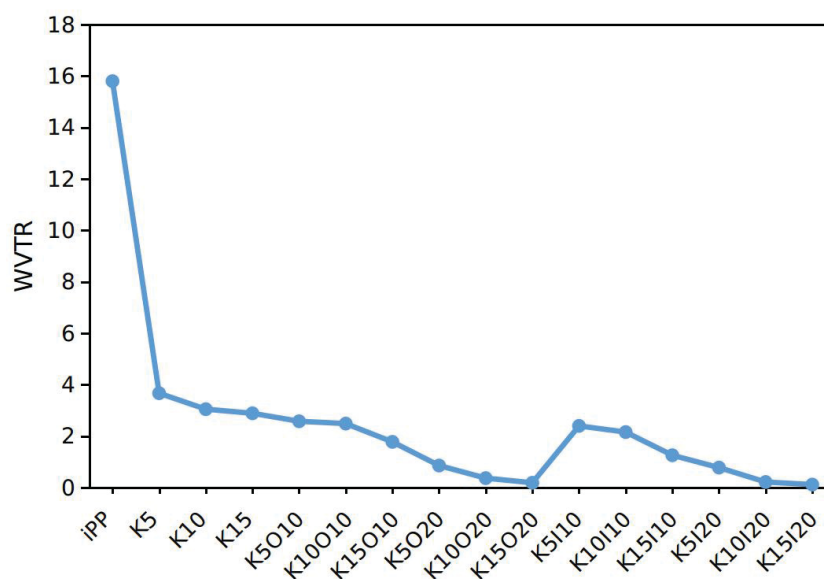
Fonte: O autor (2018).

#### 5.3.4 Avaliação das propriedades de barreira ao vapor de água

A Figura 36 apresenta os dados obtidos a partir dos ensaios de permeação ao vapor de água para o iPP e para as amostras contendo Kaol funcionalizada com OCTEO e IBTMS. Os resultados demonstraram que o iPP apresentou uma WVTR de  $15 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ . Após a adição de Kaol houve uma redução considerável neste valor sendo proporcional a percentagem em massa na matriz polimérica. Já para as amostras funcionalizadas com OCTEO e IBTMS foi possível observar a dependência nos valores de WVTR de acordo com as proporções em massa e do tipo do silano utilizado sendo os melhores valores de permeação observados para as amostras K15O20 ( $0,86 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ) e K15I20 ( $0,12 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ).

Conforme ilustrado na Figura 37 a diminuição nos valores de WVTR, ocorre à de-vido à tortuosidade imposta pelo argilo mineral no caminho de difusão das moléculas água.

Figura 36 – Resultados obtidos a partir da análise de barreira ao vapor de água (WVP) para o iPP, para os compósitos contendo Kaol e Kaol funcionalizada com OCTEO e IBTMS

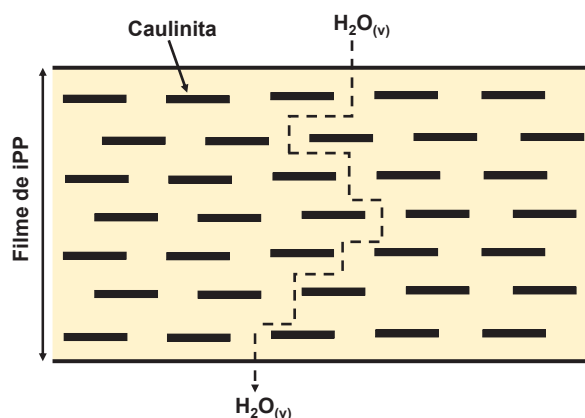


Legenda: Unidade da WVTR  $10^{-3} \text{ g} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$

Fonte: O autor (2018).

Após a compatibilização com OCTEO ou IBTMS devido a melhoria nas propriedades inter-faciais ocorre uma diminuição no volume livre disponível para a difusão das moléculas de água dificultando ainda mais percurso para a difusão.<sup>151–154</sup> O uso de Kaol funcionalizada com OCTEO e IBTMS mostrou vantagem na redução da WVTR em comparação com outras argilas como a MMT, com uma redução de cerca de 80% comparado ao trabalho de Dumont que relatou uma redução da WVTR em torno de 20% usando PP/MMT.<sup>155</sup>

Figura 37 – Ilustração da barreira no caminho de difusão de moléculas de água imposta pela caulinita



Fonte: O autor (2018).



### 5.3.5 Compósitos contendo Kaol intercalada com IMZ

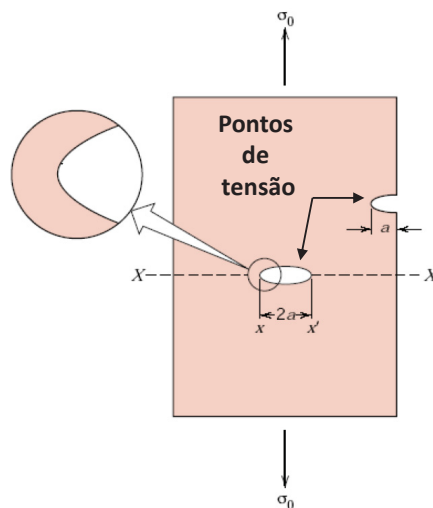
A Figura 38 mostra os filmes obtidos após prensagem térmica dos compósitos contendo Kaol intercalada com IMZ-50%. Para todas as amostras K5-IMZ50%, K10-IMZ50% e K15-IMZ50% foi possível observar bolhas nos filmes poliméricos o que impossibilitaram o estudo das propriedades térmicas mecânicas e de barreira ao vapor de água.

Figura 38 – Imagem evidenciando a formação de bolhas nos filmes contendo Kaol intercalada com IMZ-50% obtidos após prensagem térmica



Fonte: O autor (2018).

Figura 39 – Pontos de tensão causados por bolhas em matrizes poliméricas



Fonte: O autor (2018).

Os testes foram descartados pois as bolhas são um dos principais problemas que industrialmente causam rejeições em peças moldadas. Este tipo de defeito não só resulta em problemas de aparência, mas também influencia no comportamento do material prejudicando as propriedades mecânicas pois atuam como pontos de tensão promovendo fraturas frágeis (Figura 39).<sup>88</sup>

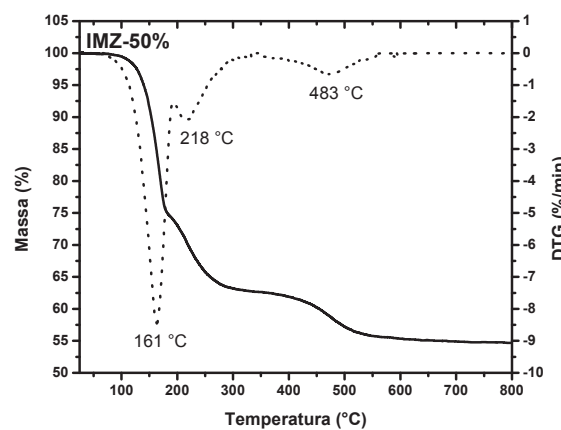
Segundo Calhoun (2010)<sup>88</sup> a formação de bolhas em filmes poliméricos podem ocorrer devido a alguns fatores sendo:



- Problemas com sistema de vácuo da extrusora que levam ao aprisionamento de gases formados durante o processamento;
- Umidade ou gases formados pela degradação do polímero ou aditivos;

Neste caso, conforme descrito na seção 5.2 e mostrado na Figura 40 em que pode ser observados os resultados da análise termogravimétrica para a amostra IMZ-50%, o IMZ quando atinge uma temperatura em torno de 161°C sofre um processo de degradação por completo, portando como proposto por Calhoun (2010)<sup>88</sup> a formação de bolhas nos compósitos pode ser atribuído a decomposição do IMZ presente no meio tendo em vista que a temperatura média de processamento mecânico dos compósitos fica em torno de 180°C.

Figura 40 – Análise termogravimétrica para a amostra IMZ-50%



Fonte: O autor (2018).

## 6 CONCLUSÕES

Neste trabalho, a Kaol funcionalizada com os agentes compatibilizantes OCTEO e IBTMS e intercalada com IMZ foi introduzida em uma matriz de iPP através da intercalação no estado fundido para investigar como as modificações atuariam no comportamento térmico, mecânico e de barreira ao vapor de água do iPP.

Para as modificações da Kaol os resultados demonstraram que a funcionalização com os agentes compatibilizantes pode ser realizada utilizando métodos descritos na literatura sem alteração de seu espaçamento basal de 0,72 nm. Também foi observado que de maneira inédita na literatura a Kaol foi intercalada com IMZ utilizando um moinho de bolas. Os resultados obtidos por DRX indicaram que após a intercalação com IMZ o espaço interlamelar da Kaol é aumentado de 0,72 nm para 1,13 nm evidenciando claramente a inserção de IMZ na região interlamelar da Kaol. Também foi demonstrado que mesmo após 72 horas de ciclos de lavagens com etanol em soxhlet do complexo de intercalação K-IMZ50%, o IMZ continua presente na camada interna da Kaol.

Cálculos teóricos indicaram que a possibilidade de formação de ligação de hidrogênio tem alta importância na intercalação de IMZ em Kaol. Os resultados demonstraram que ambas as lamelas da Kaol favorecem o processo de intercalação do IMZ, sendo, porém, a de Al-O mais importante com energia de interação por ligação de hidrogênio do tipo O-H...N de  $-6,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ .

Para os compósitos os resultados experimentais mostraram que a funcionalização da Kaol com maiores proporções de massa de silano tiveram um papel fundamental no comportamento térmico, mecânico e de barreira ao vapor de água do iPP. Comparado ao OCTEO a funcionalização do Kaol com 20% do IBTMS levou a melhores valores de estabilidade térmica bem como valores mais altos de cristalinidade, módulo de Young e alongamento no ponto de ruptura. Esse mesmo comportamento também pode ser observado para a orientação das lamelas de Kaol na matriz de PP. Os fatores que contribuíram para estas mudanças significativas foram atribuídos principalmente a melhoria nas interações interfaciais promovida pelos silanos; maior orientação das lamela de Kaol na matriz polimérica aumentando o cisalhamento interfacial; e a indução para a formação de lamelas alfa cristalinas do tipo T que levaram a um comportamento dúctil devido a deformações intra-esferulítica após a solicitação mecânica.

As análises de barreira ao vapor de água indicaram que os teores de Kaol, OCTEO e IBTMS são fatores determinantes na permeabilidade ao vapor de água do iPP devido ao aumento do caminho de difusão efetivo e também à melhor compatibilidade entre a interface iPP/Kaol, que fornece um menor volume livre disponível para a difusão de vapor de

água. Diante desses resultados, a metodologia desenvolvida neste trabalho foi extremamente importante, pois forneceu novas informações para o desenvolvimento de materiais compósitos constituídos de matriz de PP.

## REFERÊNCIAS

- 1 WU, T.; CAO, Y.; YANG, F.; XIANG, M. Investigation on double yielding behavior under tensile loading in isotactic polypropylene. **Materials & Design**, v. 60, p. 153–163, 2014.
- 2 PAUL, D.; ROBESON, L. Polymer nanotechnology: nanocomposites. **Polymer**, v. 49, n. 15, p. 3187–3204, 2008.
- 3 PAVLIDOU, S.; PAPASPYRIDES, C. A review on polymer-layered silicate nanocomposites. **Progress in polymer science**, v. 33, n. 12, p. 1119–1198, 2008.
- 4 MANGARAJ, S.; GOSWAMI, T.; MAHAJAN, P. Applications of plastic films for modified atmosphere packaging of fruits and vegetables: a review. **Food Engineering Reviews**, v. 1, n. 2, p. 133, 2009.
- 5 TSUJI, K.; NAKAYA, M.; UEDONO, A.; HOTTA, A. Enhancement of the gas barrier property of polypropylene by introducing plasma-treated silane coating with sio x-modified top-surface. **Surface and Coatings Technology**, v. 284, p. 377–383, 2015.
- 6 HUSSAIN, F.; HOJJATI, M.; OKAMOTO, M.; GORGA, R. E. Review article: polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: an overview. **Journal of composite materials**, v. 40, n. 17, p. 1511–1575, 2006.
- 7 LAFITTE, G.; ESPUCHE, E.; GÉRARD, J.-F. Polyamide 11/poly (hydroxy amino ether) blends: Influence of the blend composition and morphology on the barrier and mechanical properties. **European Polymer Journal**, v. 47, n. 10, p. 1994–2002, 2011.
- 8 JOST, V.; KOPITZKY, R. Blending of polyhydroxybutyrate-co-valerate with polylactic acid for packaging applications—reflections on miscibility and effects on the mechanical and barrier properties. **Chemical and Biochemical Engineering Quarterly**, v. 29, n. 2, p. 221–246, 2015.
- 9 YEH, J.-T.; JYAN, C.-F. Effects of polyethylenes on the morphology, barrier, and impact properties of polyethylene/modified polyamide blends. **Polymer Engineering & Science**, v. 38, n. 9, p. 1482–1490, 1998.
- 10 CUI, Y.; KUMAR, S.; KONA, B. R.; HOUCKE, D. van. Gas barrier properties of polymer/clay nanocomposites. **RSC Advances**, v. 5, n. 78, p. 63669–63690, 2015.
- 11 CHEVIRON, P.; GOUANVÉ, F.; ESPUCHE, E. Preparation, characterization and barrier properties of silver/montmorillonite/starch nanocomposite films. **Journal of Membrane Science**, v. 497, p. 162–171, 2016.
- 12 BREE, I. V.; MEULENAER, B. D.; SAMAPUNDO, S.; VERMEULEN, A.; RAGAERT, P.; MAES, K.; BAETS, B. D.; DEVLIEGHERE, F. Predicting the headspace oxygen level due to oxygen permeation across multilayer polymer packaging materials: A practical software simulation tool. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 11, n. 3, p. 511–519, 2010.

- 13 GUPTA, M.; LIN, Y.; DEANS, T.; BAER, E.; HILTNER, A.; SCHIRALDI, D. A. Structure and gas barrier properties of poly (propylene-graft-maleic anhydride)/phosphate glass composites prepared by microlayer coextrusion. **Macromolecules**, v. 43, n. 9, p. 4230–4239, 2010.
- 14 TANG, J. Unlocking potentials of microwaves for food safety and quality. **Journal of food science**, v. 80, n. 8, p. E1776–E1793, 2015.
- 15 DUNCAN, T. V. Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: barrier materials, antimicrobials and sensors. **Journal of colloid and interface science**, v. 363, n. 1, p. 1–24, 2011.
- 16 RAMIREZ, S.; CHAN, K.; HERNANDEZ, R.; RECINOS, E.; HERNANDEZ, E.; SALGADO, R.; KHITUN, A.; GARAY, J.; BALANDIN, A. Thermal and magnetic properties of nanostructured densified ferrimagnetic composites with graphene-graphite fillers. **Materials & Design**, v. 118, p. 75–80, 2017.
- 17 COLTRO, L.; DUARTE, L. C. Reciclagem de embalagens plásticas flexíveis: contribuição da identificação correta. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 23, n. 1, 2013.
- 18 GHANBARI, A.; HEUZEY, M.-C.; CARREAU, P. J.; TON-THAT, M.-T. Morphology and gas barrier properties of polymer nanocomposites. **Polymer Morphology: Principles, Characterization, and Processing**, p. 397–417, 2016.
- 19 DUNKERLEY, E.; SCHMIDT, D. Effects of composition, orientation and temperature on the O<sub>2</sub> permeability of model polymer/clay nanocomposites. **Macromolecules**, v. 43, n. 24, p. 10536–10544, 2010.
- 20 KUMAR, P.; SANDEEP, K.; ALAVI, S.; TRUONG, V.-D. A review of experimental and modeling techniques to determine properties of biopolymer-based nanocomposites. **Journal of food science**, v. 76, n. 1, p. E2–E14, 2011.
- 21 ROY, S. S.; ARNOLD, M. S. Improving graphene diffusion barriers via stacking multiple layers and grain size engineering. **Advanced Functional Materials**, v. 23, n. 29, p. 3638–3644, 2013.
- 22 BIAN, J.; WANG, Z. J.; LIN, H. L.; ZHOU, X.; XIAO, W. Q.; ZHAO, X. W. Thermal and mechanical properties of polypropylene nanocomposites reinforced with nano-SiO<sub>2</sub> functionalized graphene oxide. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 97, p. 120–127, 2017.
- 23 YANG, S.-q.; YUAN, P.; HE, H.-p.; QIN, Z.-h.; ZHOU, Q.; ZHU, J.-x.; LIU, D. Effect of reaction temperature on grafting of  $\gamma$ -aminopropyl triethoxysilane (APTES) onto kaolinite. **Applied Clay Science**, v. 62, p. 8–14, 2012.
- 24 LAGALY, G.; OGAWA, M.; DÉKÁNY, I. **Handbook of Clay Science**, F. Bergaya, BKG Theng, G. Lagaly. [S.l.]: Elsevier, Amsterdam, 2006.
- 25 WILSON, R.; MCCONNELL, E. E.; ROSS, M.; AXTEN, C. W.; NOLAN, R. P. Risk assessment due to environmental exposures to fibrous particulates associated with taconite ore. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 52, n. 1, p. S232–S245, 2008.

- 26 MATUSIK, J.; STODOLAK, E.; BAHRANOWSKI, K. Synthesis of polylactide/clay composites using structurally different kaolinites and kaolinite nanotubes. **Applied Clay Science**, v. 51, n. 1, p. 102–109, 2011.
- 27 HU, P.; YANG, H. Polypropylene filled with kaolinite-based conductive powders. **Applied Clay Science**, v. 83, p. 122–128, 2013.
- 28 ZHANG, Y.; XIE, Y.; TANG, A.; ZHOU, Y.; OUYANG, J.; YANG, H. Precious-metal nanoparticles anchored onto functionalized halloysite nanotubes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 13, p. 5507–5514, 2014.
- 29 BATISTELLA, M.; OTAZAGHINE, B.; SONNIER, R.; PETTER, C.; LOPEZ-CUESTA, J.-M. Fire retardancy of polypropylene/kaolinite composites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 129, p. 260–267, 2016.
- 30 TANG, W.; ZHANG, S.; GU, X.; SUN, J.; JIN, X.; LI, H. Effects of kaolinite nanoroll on the flammability of polypropylene nanocomposites. **Applied Clay Science**, v. 132, p. 579–588, 2016.
- 31 LAGARON, J.; CABEDO, L.; CAVA, D.; FEIJOO, J.; GAVARA, R.; GIMENEZ, E. Improving packaged food quality and safety. part 2: Nanocomposites. **Food Additives and Contaminants**, v. 22, n. 10, p. 994–998, 2005.
- 32 CABEDO, L.; VILLANUEVA, M. P.; LAGARÓN, J. M.; GIMÉNEZ, E. Development and characterization of unmodified kaolinite/evoh nanocomposites by melt compounding. **Applied Clay Science**, v. 135, p. 300–306, 2017.
- 33 ZHANG, Y.; LIU, Q.; ZHANG, Q.; LU, Y. Gas barrier properties of natural rubber/kaolin composites prepared by melt blending. **Applied Clay Science**, v. 50, n. 2, p. 255–259, 2010.
- 34 NYFLÖTT, Å.; MOONS, E.; BONNERUP, C.; CARLSSON, G.; JÄRNSTRÖM, L.; LESTELIUS, M. The influence of clay orientation and crystallinity on oxygen permeation in dispersion barrier coatings. **Applied Clay Science**, v. 126, p. 17–24, 2016.
- 35 ALBACH, B.; MUNARO, M.; SANTOS, P. H.; ZAWADZKI, S. F.; SCHREINER, W. H.; RAMPON, D. S.; BARBOSA, R. V. Thermal, mechanical, and water vapor barrier behavior of polypropylene composite containing modified kaolinite. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, p. 345785, 2017.
- 36 PARK, S.-J.; KIM, B.-J.; SEO, D.-I.; RHEE, K.-Y.; LYU, Y.-Y. Effects of a silane treatment on the mechanical interfacial properties of montmorillonite/epoxy nanocomposites. **Materials Science and Engineering: A**, v. 526, n. 1, p. 74–78, 2009.
- 37 ASSOCIATES, F. **Impact of plastics packaging on life cycle energy consumption and greenhouse gas emissions in the United States and Canada**. [S.I.]: A Division of Eastern Research Group (ERG), 2014.
- 38 KADOYA, T. **Food packaging**. [S.I.]: Academic Press, 2012.
- 39 HANIKA, M.; LANGOWSKI, H.-C.; MOOSHEIMER, U.; PEUKERT, W. Inorganic layers on polymeric films—influence of defects and morphology on barrier properties. **Chemical engineering & technology**, v. 26, n. 5, p. 605–614, 2003.

- 40 RAY, S.; QUEK, S. Y.; EASTEAL, A.; CHEN, X. D. The potential use of polymer-clay nanocomposites in food packaging. **International Journal of Food Engineering**, v. 2, n. 4, 2006.
- 41 EBNESAJJAD, S. **Plastic films in food packaging: materials, technology and applications**. [S.l.]: William Andrew, 2012.
- 42 GRUMEZESCU, A. **Food Packaging**. [S.l.]: Elsevier, 2016.
- 43 DONG, T.; HU, H.; LIANG, X.-h.; WANG, Y.; RENQING, K.; DING, C.-m.; JIN, Y. Preparation of poly ( $\epsilon$ -caprolactone)/montmorillonite/chitosan layer film and its application. **Packaging Engineering**, v. 19, 2014.
- 44 FERREYDOON, M.; TABATABAEI, S. H.; AJJI, A. Effect of uniaxial stretching on thermal, oxygen barrier, and mechanical properties of polyamide 6 and poly (m-xylene adipamide) nanocomposite films. **Polymer Engineering & Science**, v. 55, n. 5, p. 1113–1127, 2015.
- 45 TABATABAEI, S. H.; CARREAU, P. J.; AJJI, A. Microporous membranes obtained from polypropylene blend films by stretching. **Journal of Membrane Science**, v. 325, n. 2, p. 772–782, 2008.
- 46 TABATABAEI, S. H.; CARREAU, P. J.; AJJI, A. Effect of processing on the crystalline orientation, morphology, and mechanical properties of polypropylene cast films and microporous membrane formation. **Polymer**, v. 50, n. 17, p. 4228–4240, 2009.
- 47 LIN, Y.; HILTNER, A.; BAER, E. Nanolayer enhancement of biaxially oriented polypropylene film for increased gas barrier. **Polymer**, v. 51, n. 24, p. 5807–5814, 2010.
- 48 LIU, R.; SCHIRALDI, D.; HILTNER, A.; BAER, E. Oxygen-barrier properties of cold-drawn polyesters. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 40, n. 9, p. 862–877, 2002.
- 49 YETISEN, A. K.; QU, H.; MANBACHI, A.; BUTT, H.; DOKMECI, M. R.; HINESTROZA, J. P.; SKOROBOGATIY, M.; KHADEMHOSEINI, A.; YUN, S. H. Nanotechnology in textiles. **ACS nano**, v. 10, n. 3, p. 3042–3068, 2016.
- 50 LIU, R.; DUAY, J.; LEE, S. B. Heterogeneous nanostructured electrode materials for electrochemical energy storage. **Chemical Communications**, v. 47, n. 5, p. 1384–1404, 2011.
- 51 USUKI, A.; KOJIMA, Y.; KAWASUMI, M.; OKADA, A.; FUKUSHIMA, Y.; KURAUCHI, T.; KAMIGAITO, O. Synthesis of nylon 6-clay hybrid. **Journal of Materials Research**, v. 8, n. 05, p. 1179–1184, 1993.
- 52 OKADA, A.; USUKI, A. The chemistry of polymer-clay hybrids. **Materials Science and Engineering: C**, v. 3, n. 2, p. 109–115, 1995.
- 53 GIANNELIS, E. P. Polymer layered silicate nanocomposites. **Advanced materials**, v. 8, n. 1, p. 29–35, 1996.
- 54 LAN, T.; PINNAVAIA, T. J. Clay-reinforced epoxy nanocomposites. **Chemistry of Materials**, v. 6, n. 12, p. 2216–2219, 1994.



- 55 LAN, T.; KAVIRATNA, P. D.; PINNAVAIA, T. J. Mechanism of clay tactoid exfoliation in epoxy-clay nanocomposites. **Chemistry of Materials**, v. 7, n. 11, p. 2144–2150, 1995.
- 56 SUTER, J. L.; GROEN, D.; COVENEY, P. V. Chemically specific multiscale modeling of clay–polymer nanocomposites reveals intercalation dynamics, tactoid self-assembly and emergent materials properties. **Advanced Materials**, v. 27, n. 6, p. 966–984, 2015.
- 57 SUTER, J. L.; GROEN, D.; COVENEY, P. V. Mechanism of exfoliation and prediction of materials properties of clay–polymer nanocomposites from multiscale modeling. **Nano letters**, v. 15, n. 12, p. 8108–8113, 2015.
- 58 RATNA, D.; DIVEKAR, S.; SAMUI, A.; CHAKRABORTY, B.; BANTHIA, A. Poly (ethylene oxide)/clay nanocomposite: thermomechanical properties and morphology. **Polymer**, v. 47, n. 11, p. 4068–4074, 2006.
- 59 CHIN, I.-J.; THURN-ALBRECHT, T.; KIM, H.-C.; RUSSELL, T. P.; WANG, J. On exfoliation of montmorillonite in epoxy. **Polymer**, v. 42, n. 13, p. 5947–5952, 2001.
- 60 RAY, S. S.; BOUSMINA, M. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: in greening the 21st century materials world. **Progress in materials science**, v. 50, n. 8, p. 962–1079, 2005.
- 61 ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 28, n. 1, p. 1–63, 2000.
- 62 LIBORIO, P.; OLIVEIRA, V. A.; FATIMA, V. M. Maria de. New chemical treatment of bentonite for the preparation of polypropylene nanocomposites by melt intercalation. **Applied Clay Science**, v. 111, p. 44–49, 2015.
- 63 FORNES, T.; YOON, P.; KESKKULA, H.; PAUL, D. Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight. **Polymer**, v. 42, n. 25, p. 09929–09940, 2001.
- 64 OSMAN, M. A.; MITTAL, V.; MORBIDELLI, M.; SUTER, U. W. Polyurethane adhesive nanocomposites as gas permeation barrier. **Macromolecules**, v. 36, n. 26, p. 9851–9858, 2003.
- 65 XIA, H.; SHAW, S. J.; SONG, M. Relationship between mechanical properties and exfoliation degree of clay in polyurethane nanocomposites. **Polymer international**, v. 54, n. 10, p. 1392–1400, 2005.
- 66 HERRERA-ALONSO, J. M.; MARAND, E.; LITTLE, J. C.; COX, S. S. Transport properties in polyurethane/clay nanocomposites as barrier materials: effect of processing conditions. **Journal of Membrane Science**, v. 337, n. 1, p. 208–214, 2009.
- 67 NAZARENKO, S.; MENEGHETTI, P.; JULMON, P.; OLSON, B.; QUTUBUDDIN, S. Gas barrier of polystyrene montmorillonite clay nanocomposites: effect of mineral layer aggregation. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 45, n. 13, p. 1733–1753, 2007.
- 68 HERRERA-ALONSO, J. M.; SEDLAKOVA, Z.; MARAND, E. Gas barrier properties of nanocomposites based on in situ polymerized poly (n-butyl methacrylate) in the presence of surface modified montmorillonite. **Journal of Membrane Science**, v. 349, n. 1, p. 251–257, 2010.



- 69 HUANG, H.-D.; REN, P.-G.; CHEN, J.; ZHANG, W.-Q.; JI, X.; LI, Z.-M. High barrier graphene oxide nanosheet/poly (vinyl alcohol) nanocomposite films. **Journal of membrane science**, v. 409, p. 156–163, 2012.
- 70 PICARD, E.; VERMOGEN, A.; GÉRARD, J.-F.; ESPUCHE, E. Barrier properties of nylon 6-montmorillonite nanocomposite membranes prepared by melt blending: influence of the clay content and dispersion state: consequences on modelling. **Journal of Membrane Science**, v. 292, n. 1, p. 133–144, 2007.
- 71 DESTÉFANIS, H. A. Barrier properties and structural study of nanocomposite of hdpe/montmorillonite modified with polyvinylalcohol. **Journal of Chemistry**, v. 2013, 2013.
- 72 FROST, R. L.; KRISTOF, J. Raman and infrared spectroscopic studies of kaolinite surfaces modified by intercalation. p. 184–215, 2004.
- 73 WADA, K. Lattice expansion of kaolin minerals by treatment with potassium acetate. **Am. Miner.**, v. 46, p. 78–91.
- 74 WEISS, A. Eine schichteinschlußverbindung von kaolinit mit harnstoff. **Angewandte Chemie**, v. 73, n. 22, p. 736–736, 1961.
- 75 WEISS, A. A secret of chinese porcelain manufacture. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 2, n. 12, p. 697–703, 1963.
- 76 SUGAHARA, Y.; SATOKAWA, S.; KURODA, K.; KATO, C. Evidence for the formation of interlayer polyacrylonitrile in kaolinite. **Clays and Clay Minerals**, v. 36, n. 4, p. 343–348, 1988.
- 77 TUNNEY, J. J.; DETELLIER, C. Interlamellar covalent grafting of organic units on kaolinite. **Chemistry of Materials**, v. 5, n. 6, p. 747–748, 1993.
- 78 GARDOLINSKI, J. E.; LAGALY, G. Grafted organic derivatives of kaolinite: I. synthesis, chemical and rheological characterization. **Clay Mineral**, n. 40, p. 537–546, 2005.
- 79 LETAIEF, S.; DETELLIER, C. Clay- polymer nanocomposite material from the delamination of kaolinite in the presence of sodium polyacrylate. **Langmuir**, v. 25, n. 18, p. 10975–10979, 2009.
- 80 DETELLIER, C.; LETAIEF, S. **Kaolinite–polymer nanocomposites**. [S.l.: s.n.], 2013. 707–719 p.
- 81 ZHANG, S.; LIU, Q.; CHENG, H.; LI, X.; ZENG, F.; FROST, R. L. Intercalation of dodecylamine into kaolinite and its layering structure investigated by molecular dynamics simulation. **Journal of colloid and interface science**, v. 430, p. 345–350, 2014.
- 82 CABEDO, L.; GIMÉNEZ, E.; LAGARON, J. M.; GAVARA, R.; SAURA, J. J. Development of evoh-kaolinite nanocomposites. **Polymer**, v. 45, n. 15, p. 5233–5238, 2004.
- 83 ZHANG, Y.; LIU, Q.; ZHANG, Q.; LU, Y. Gas barrier properties of natural rubber/kaolin composites prepared by melt blending. **Applied Clay Science**, v. 50, n. 2, p. 255–259, 2010.

- 84 ABEDI, S.; ABDOUSS, M. A review of clay-supported ziegler–natta catalysts for production of polyolefin/clay nanocomposites through in situ polymerization. **Applied Catalysis A: General**, v. 475, p. 386–409, 2014.
- 85 WOOD, L. **Global Polypropylene (PP)**. 2017. Disponível em: <[http://www-prnewswire.com/news-releases/global-polypropylene-pp-market-report-2017-100-billion-market-size-demand-forecasts-industry-trends-and-updates-2016-2022—research-and-markets-300465031.html](http://www.prnewswire.com/news-releases/global-polypropylene-pp-market-report-2017-100-billion-market-size-demand-forecasts-industry-trends-and-updates-2016-2022—research-and-markets-300465031.html)>.
- 86 SATO, H.; OGAWA, H. Review on development of polypropylene manufacturing. **Process & Production Technology Center**, p. 1–11, 2009.
- 87 FREGONESE, D.; MORTARA, S.; BRESADOLA, S. Ziegler–natta mgcl 2-supported catalysts: relationship between titanium oxidation states distribution and activity in olefin polymerization. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 172, n. 1, p. 89–95, 2001.
- 88 CALHOUN, A. **Multilayer Flexible Packaging**. [S.l.]: William Andrew Publishing, 2010. 31–36 p.
- 89 COCCA, M.; ANDROSCH, R.; RIGHETTI, M. C.; MALINCONICO, M.; LORENZO, M. L. D. Conformationally disordered crystals and their influence on material properties: The cases of isotactic polypropylene, isotactic poly (1-butene), and poly (l-lactic acid). **Journal of Molecular Structure**, v. 1078, p. 114–132, 2014.
- 90 JAO, C.-S.; WANG, Y.; WANG, C. Novel elastic nanofibers of syndiotactic polypropylene obtained from electrospinning. **European Polymer Journal**, v. 54, p. 181–189, 2014.
- 91 MAIER, C.; CALAFUT, T. **Polypropylene: the definitive user’s guide and databook**. [S.l.]: Taylor & Francis, 2008.
- 92 BUSICO, V.; CIPULLO, R. Microstructure of polypropylene. **Progress in Polymer Science**, v. 26, n. 3, p. 443–533, 2001.
- 93 ZAHARIA, A.; PERRIN, F.-X.; TEODORESCU, M.; RADU, A.-L.; IORDACHE, T.-V.; FLOREA, A.-M.; DONESCU, D.; SARBU, A. New organophilic kaolin clays based on single-point grafted 3-aminopropyl dimethylethoxysilane. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 38, p. 24908–24916, 2015.
- 94 BECKE, A. D. A new mixing of hartree–fock and local density-functional theories. **The Journal of chemical physics**, v. 98, n. 2, p. 1372–1377, 1993.
- 95 MIKHEIKIN, I.; ABRONIN, L.; ZHIDOMIROV, G.; KAZANSKY, V. The cluster model calculations of chemisorption and elementary acts of catalytic reactions. i. isotopic substitution of hydrogen atoms of surface oh groups of silica gel. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 3, n. 6, p. 435–442, 1978.
- 96 WANG, X.; QIAN, P.; SONG, K.; ZHANG, C.; DONG, J. The dft study of adsorption of 2, 4-dinitrotoluene on kaolinite surfaces. **Computational and Theoretical Chemistry**, v. 1025, p. 16–23, 2013.
- 97 MICHALKOVA, A.; SZYMCZAK, J.; LESZCZYNSKI, J. Adsorption of 2, 4-dinitrotoluene on dickite: The role of h-bonding. **Structural Chemistry**, v. 16, n. 3, p. 325–337, 2005.

- 98 TÁBOROSI, A.; SZILAGYI, R. K. Realistic molecular cluster models for exfoliated kaolinite. **Clay Minerals**, v. 50, n. 3, p. 307–327, 2015.
- 99 SHIBASAKI, Y.; IZUMI, F.; ASANO, H.; KAMIYAMA, T. Structure refinement of synthetic deuterated kaolinite by rietveld analysis using time-of-flight neutron powder diffraction data. **Clays and Clay Minerals**, v. 45, n. 6, p. 781–788, 1997.
- 100 SIMON, S.; BERTRAN, J.; SODUPE, M. Effect of counterpoise correction on the geometries and vibrational frequencies of hydrogen bonded systems. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 105, n. 17, p. 4359–4364, 2001.
- 101 GLENDENING, E. D.; LANDIS, C. R.; WEINHOLD, F. Nbo 6.0: natural bond orbital analysis program. **Journal of computational chemistry**, v. 34, n. 16, p. 1429–1437, 2013.
- 102 LEGAULT, C. **GCYLview, 1.0 b**, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Québec, Canada. 2016. Disponível em: <<http://www.cylview.org>>.
- 103 ELTON, N.; GATE, L.; HOOPER, J. Texture and orientation of kaolin in coatings. **Clay Minerals**, v. 34, n. 1, p. 89–98, 1999.
- 104 BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H.; GRULKE, E. A.; ABE, A.; BLOCH, D. R. **Polymer handbook**. [S.l.]: Wiley New York etc, 1989.
- 105 BAO, R.-Y.; CAO, J.; LIU, Z.-Y.; YANG, W.; XIE, B.-H.; YANG, M.-B. Towards balanced strength and toughness improvement of isotactic polypropylene nanocomposites by surface functionalized graphene oxide. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 9, p. 3190–3199, 2014.
- 106 JONKHEIJM, P.; WEINRICH, D.; SCHRÖDER, H.; NIEMEYER, C. M.; WALDMANN, H. Chemical strategies for generating protein biochips. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 47, n. 50, p. 9618–9647, 2008.
- 107 PANT, R.; ROY, P. K.; NAGARAJAN, A. K.; KHARE, K. Slipperiness and stability of hydrophilic surfaces coated with a lubricating fluid. **RSC Advances**, v. 6, n. 18, p. 15002–15007, 2016.
- 108 HE, H.; BARR, T.; KLINOWSKI, J. Esca and solid-state nmr studies of allophane. **Clay Minerals**, v. 30, n. 3, p. 201–209, 1995.
- 109 LIN, T.; ZHU, L.; CHEN, W.; WU, S.; GUO, B.; JIA, D. Reactivity of sulfide-containing silane toward boehmite and in situ modified rubber/boehmite composites by the silane. **Applied Surface Science**, v. 280, p. 888–897, 2013.
- 110 AVILA, L. R.; FARIA, E. H. D.; CIUFFI, K. J.; NASSAR, E. J.; CALEFI, P. S.; VICENTE, M. A.; TRUJILLANO, R. New synthesis strategies for effective functionalization of kaolinite and saponite with silylating agents. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 341, n. 1, p. 186–193, 2010.
- 111 TARI, G.; BOBOS, I.; GOMES, C. S.; FERREIRA, J. M. Modification of surface charge properties during kaolinite to halloysite-7 $\text{\AA}$  transformation. **Journal of Colloid and Interface science**, Elsevier, v. 210, n. 2, p. 360–366, 1999.

- 112 ZHANG, S.; LIU, Q.; CHENG, H.; GAO, F.; LIU, C.; TEPPEN, B. J. Mechanism responsible for intercalation of dimethyl sulfoxide in kaolinite: Molecular dynamics simulations. **Applied Clay Science**, v. 151, p. 46–53, 2018.
- 113 WEISS, A.; ORTH, H. Neue einlagerungsverbindungen von kaolinit, nakrit, dickit, halloysit und titandisulfid mit imidazol und methylimidazol/new layer intercalation compounds of kaolinite, nacrite, dickite, halloysite and titandisulfide with imidazole and methylimidazole. **Zeitschrift für Naturforschung B**, v. 28, n. 7-8, p. 446–449, 1973.
- 114 MAKÓ, É.; KRISTÓF, J.; HORVÁTH, E.; VÁGVÖLGYI, V. Kaolinite–urea complexes obtained by mechanochemical and aqueous suspension techniques—a comparative study. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 330, n. 2, p. 367–373, 2009.
- 115 CHATTERJEE, U.; BUTOLA, B.; JOSHI, M. High energy ball milling for the processing of organo-montmorillonite in bulk. **Applied Clay Science**, v. 140, p. 10–16, 2017.
- 116 HAMZAOU, R.; MUSLIM, F.; GUESSASMA, S.; BENNABI, A.; GUILLIN, J. Structural and thermal behavior of proclay kaolinite using high energy ball milling process. **Powder Technology**, v. 271, p. 228–237, 2015.
- 117 MAKÓ, É.; KOVÁCS, A.; HATÓ, Z.; ZSIRKA, B.; KRISTÓF, T. Characterization of kaolinite–ammonium acetate complexes prepared by one-step homogenization method. **Journal of colloid and interface science**, v. 431, p. 125–131, 2014.
- 118 SPERINCK, S.; RAITERI, P.; MARKS, N.; WRIGHT, K. Dehydroxylation of kaolinite to metakaolin—a molecular dynamics study. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 7, p. 2118–2125, 2011.
- 119 SILVA, A. C. da; CIUFFI, K. J.; REIS, M. J. dos; CALEFI, P. S.; FARIA, E. H. de. Influence of physical/chemical treatments to delamination of nanohybrid kaolinite-dipicolinate. **Applied Clay Science**, v. 126, p. 251–258, 2016.
- 120 FARIA, E. H. D.; LIMA, O. J.; CIUFFI, K. J.; NASSAR, E. J.; VICENTE, M. A.; TRUJILLANO, R.; CALEFI, P. S. Hybrid materials prepared by interlayer functionalization of kaolinite with pyridine-carboxylic acids. **Journal of colloid and interface science**, v. 335, n. 2, p. 210–215, 2009.
- 121 SONG, K.-h.; WANG, X.; QIAN, P.; ZHANG, C.; ZHANG, Q. Theoretical study of interaction of formamide with kaolinite. **Computational and Theoretical Chemistry**, v. 1020, p. 72–80, 2013.
- 122 JIA, S.; WANG, Z.; ZHU, Y.; CHEN, L.; FU, L. Composites of poly (lactic) acid/thermoplastic polyurethane/mica with compatibilizer: morphology, miscibility and interphase. **RSC Advances**, v. 5, n. 120, p. 98915–98924, 2015.
- 123 ZHU, F.; LIU, D.; CAI, G.; TAN, X.; WANG, J.; LU, H.; WILKIE, C. A. Thermal stability and flammability performance of polypropylene composites with silica pillared montmorillonites. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 25, n. 2, p. 211–216, 2014.
- 124 KRISHNAN, A. K.; GEORGE, K. Polymer blend nanocomposites: effect of mercapto silane modified kaolin clay on the thermal properties of polypropylene/polystyrene blend. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 25, n. 9, p. 955–962, 2014.

- 125 CAI, Y.; PETERMANN, J.; WITTICH, H. Transcrystallization in fiber-reinforced isotactic polypropylene composites in a temperature gradient. **Journal of applied polymer science**, v. 65, n. 1, p. 67–75, 1997.
- 126 KALANTARI, B.; MOJTAHEDI, M. R. M.; SHARIF, F.; RAHBAR, R. S. Flow-induced crystallization of polypropylene in the presence of graphene nanoplatelets and relevant mechanical properties in nanocomposite fibres. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 76, p. 203–214, 2015.
- 127 ABDOU, J. P.; REYNOLDS, K. J.; PFAU, M. R.; STADEN, J. van; BRAGGIN, G. A.; TAJADDOD, N.; MINUS, M.; REGUERO, V.; VILATELA, J. J.; ZHANG, S. Interfacial crystallization of isotactic polypropylene surrounding macroscopic carbon nanotube and graphene fibers. **Polymer**, v. 91, p. 136–145, 2016.
- 128 QUAN, H.; LI, Z.-M.; YANG, M.-B.; HUANG, R. On transcrystallinity in semi-crystalline polymer composites. **Composites Science and Technology**, v. 65, n. 7, p. 999–1021, 2005.
- 129 CAGIAO, M.; CALLEJA, F.; SPIECKERMANN, F.; SCHOLTYSSSEK, S.; MINA, M.; BHUIYAN, M. X-ray diffraction study of ipp/cand ipp/tio2 composites relating to micromechanical properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 124, n. 4, p. 3147–3153, 2012.
- 130 HEGDE, R. R.; SPRUIELL, J. E.; BHAT, G. S. Different crystallization mechanisms in polypropylene–nanoclay nanocomposite with different weight percentage of nanoclay additives. **Journal of Materials Research**, v. 27, n. 10, p. 1360–1371, 2012.
- 131 HEGDE, R. R.; BHAT, G. S. Nanoparticle effects on structure and properties of polypropylene meltblown webs. **Journal of applied polymer science**, v. 115, n. 2, p. 1062–1072, 2010.
- 132 FUJIYAMA-NOVAK, J.; CAKMAK, M. Nanoparticle-induced radial structural gradients in melt-spun polypropylene/ppgma fibers. **Macromolecules**, v. 41, n. 17, p. 6444–6452, 2008.
- 133 HOUPHOUËT-BOIGNY, C.; PLUMMER, C.; WAKEMAN, M.; MÅNSEN, J.-A. Towards textile-based fiber-reinforced thermoplastic nanocomposites: Melt spun polypropylene-montmorillonite nanocomposite fibers. **Polymer Engineering & Science**, v. 47, n. 7, p. 1122–1132, 2007.
- 134 YUAN, Q.; JIANG, W.; AN, L.; MISRA, R. Effects of reinforcement filler and temperature on the stability of  $\beta$ -crystal in glass bead filled polypropylene. **Materials Science and Engineering: A**, v. 415, n. 1, p. 297–303, 2006.
- 135 KELNAR, I. The effect of pp and epr grafted with acrylic acid on the properties and phase structure of polypropylene/elastomer/short glass fibre composites. **Die Angewandte Makromolekulare Chemie**, v. 189, n. 1, p. 207–218, 1991.
- 136 NAKAMURA, K.; SHIMIZU, S.; UMEMOTO, S.; THIERRY, A.; LOTZ, B.; OKUI, N. Temperature dependence of crystal growth rate for  $\alpha$  and  $\beta$  forms of isotactic polypropylene. **Polymer journal**, v. 40, n. 9, p. 915, 2008.



- 137 CHO, K.; KIM, D.; YOON, S. Effect of substrate surface energy on transcrystalline growth and its effect on interfacial adhesion of semicrystalline polymers. **Macromolecules**, v. 36, n. 20, p. 7652–7660, 2003.
- 138 WANG, J.; WU, H.; GUO, S. Realizing simultaneous reinforcement and toughening in polypropylene based on polypropylene/elastomer via control of the crystalline structure and dispersed phase morphology. **Rsc Advances**, v. 6, n. 2, p. 1313–1323, 2016.
- 139 LV, C.; XUE, Q.; XIA, D.; MA, M.; XIE, J.; CHEN, H. Effect of chemisorption on the interfacial bonding characteristics of graphene- polymer composites. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 14, p. 6588–6594, 2010.
- 140 ESSABIR, H.; HILALI, E.; ELGHARAD, A.; MINOR, H. E.; IMAD, A.; ELAMRAOUI, A.; GAOUDI, O. A. Mechanical and thermal properties of bio-composites based on polypropylene reinforced with nut-shells of argan particles. **Materials & Design**, v. 49, p. 442–448, 2013.
- 141 SINGH, K.; NANDA, T.; MEHTA, R. Compatibilization of polypropylene fibers in epoxy based gfrp/clay nanocomposites for improved impact strength. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 98, p. 207–217, 2017.
- 142 COULON, G.; CASTELEIN, G.; G'SELL, C. Scanning force microscopic investigation of plasticity and damage mechanisms in polypropylene spherulites under simple shear. **Polymer**, v. 40, n. 1, p. 95–110, 1999.
- 143 ABOULFARAJ, M.; G'SELL, C.; ULRICH, B.; DAHOUN, A. In situ observation of the plastic deformation of polypropylene spherulites under uniaxial tension and simple shear in the scanning electron microscope. **Polymer**, v. 36, n. 4, p. 731–742, 1995.
- 144 PĂRPĂRIȚĂ, E.; DARIE, R. N.; POPESCU, C.-M.; UDDIN, M. A.; VASILE, C. Structure–morphology–mechanical properties relationship of some polypropylene/lignocellulosic composites. **Materials & Design**, v. 56, p. 763–772, 2014.
- 145 AZEEZ, A. A.; RHEE, K. Y.; PARK, S. J.; HUI, D. Epoxy clay nanocomposites–processing, properties and applications: A review. **Composites Part B: Engineering**, v. 45, n. 1, p. 308–320, 2013.
- 146 YANG, N.; ZHANG, Z.-C.; MA, N.; LIU, H.-L.; ZHAN, X.-Q.; LI, B.; GAO, W.; TSAI, F.-C.; JIANG, T.; CHANG, C.-J. et al. Effect of surface modified kaolin on properties of polypropylene grafted maleic anhydride. **Results in Physics**, v. 7, p. 969–974, 2017.
- 147 LIN, K.-Y.; XANTHOS, M.; SIRKAR, K. Novel polypropylene microporous membranes via spherulitic deformation–processing perspectives. **Polymer**, v. 50, n. 19, p. 4671–4682, 2009.
- 148 LIN, K.-Y.; XANTHOS, M.; SIRKAR, K. Novel polypropylene-based microporous membranes via spherulitic deformation. **Journal of Membrane Science**, v. 330, n. 1, p. 267–278, 2009.
- 149 SAMIOS, D.; TOKUMOTO, S.; DENARDIN, E. L. Large plastic deformation of isotactic poly (propylene)(ipp) evaluated by waxd techniques. v. 229, n. 1, p. 179–187, 2005.

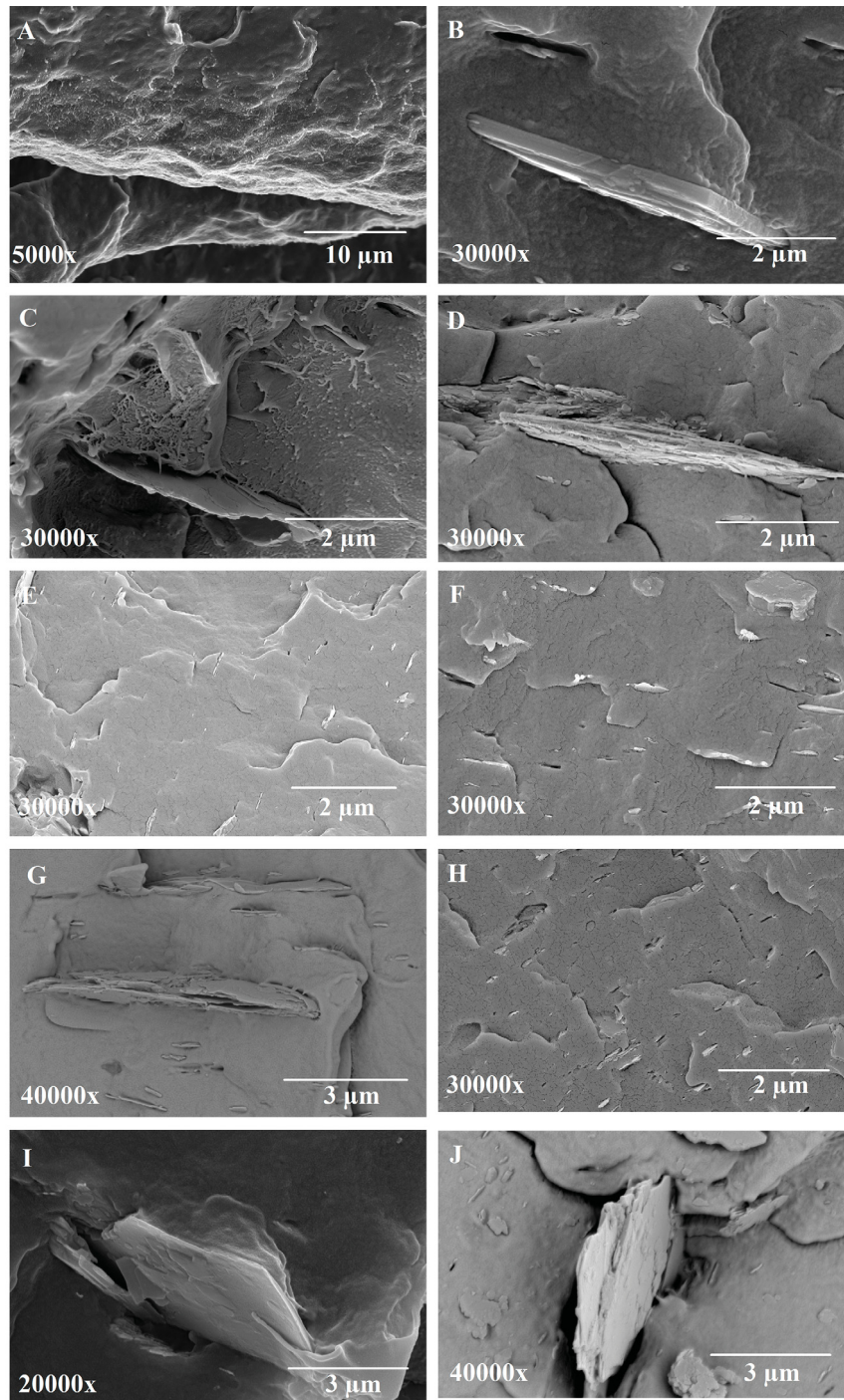
- 150 PHILLIPS, A.; ZHU, P.-w.; EDWARD, G. Simple shear deformation of polypropylene via the equal channel angular extrusion process. **Macromolecules**, v. 39, n. 17, p. 5796–5803, 2006.
- 151 RHIM, J.-W.; LEE, S.-B.; HONG, S.-I. Preparation and characterization of agar/clay nanocomposite films: the effect of clay type. **Journal of food science**, v. 76, n. 3, 2011.
- 152 SONG, Z.; XIAO, H.; ZHAO, Y. Hydrophobic-modified nano-cellulose fiber/pla biodegradable composites for lowering water vapor transmission rate (wvtr) of paper. **Carbohydrate polymers**, v. 111, p. 442–448, 2014.
- 153 TIHMINLIOGLU, F.; ATIK, İ. D.; ÖZEN, B. Water vapor and oxygen-barrier performance of corn–zein coated polypropylene films. **Journal of Food Engineering**, v. 96, n. 3, p. 342–347, 2010.
- 154 SHANKAR, S.; REDDY, J. P.; RHIM, J.-W. Effect of lignin on water vapor barrier, mechanical, and structural properties of agar/lignin composite films. **International journal of biological macromolecules**, v. 81, p. 267–273, 2015.
- 155 DUMONT, M.-J.; REYNA-VALENCIA, A.; EMOND, J.-P.; BOUSMINA, M. Barrier properties of polypropylene/organoclay nanocomposites. **Journal of applied polymer science**, v. 103, n. 1, p. 618–625, 2007.

## **Apêndices**



## APÊNDICE A – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Figura 41 – Micrografias obtidas por MEV do iPP e dos compósitos com e sem compatibilizante



Legenda: (A) iPP, (B) K5, (C) K10, (D) K15, (E) K5O10, (F) K10O10, (G) K15O10, (H) K5O20, (I) K10O20 e (J) K15O20

## APÊNDICE B – ANÁLISES TÉRMICAS

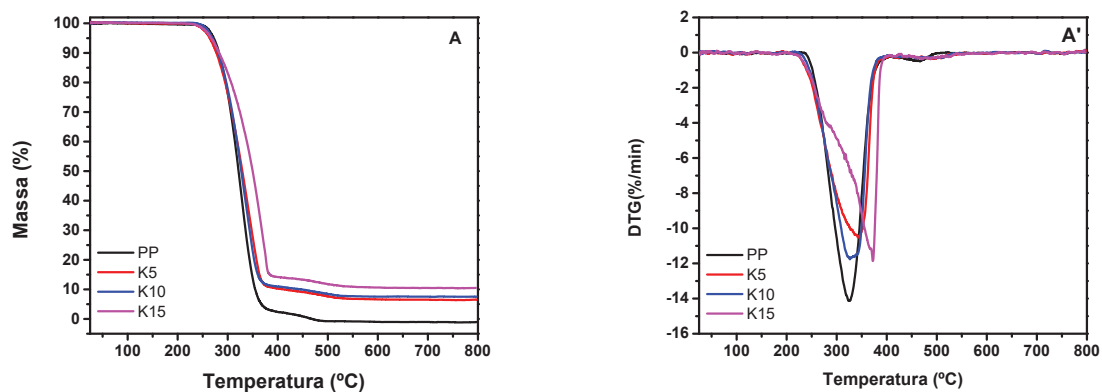


Figura 42 – Curvas de TG e DTG para o iPP e para os compósitos K5, K10, K15

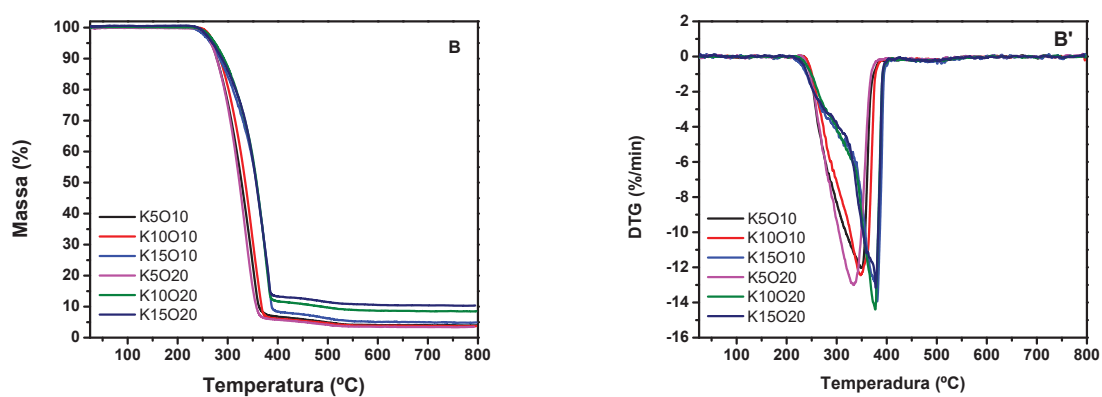


Figura 43 – Curvas de TG e DTG para os compósitos K5O10, K10O10, K15O10, K5O20, K10O20 e K15O20

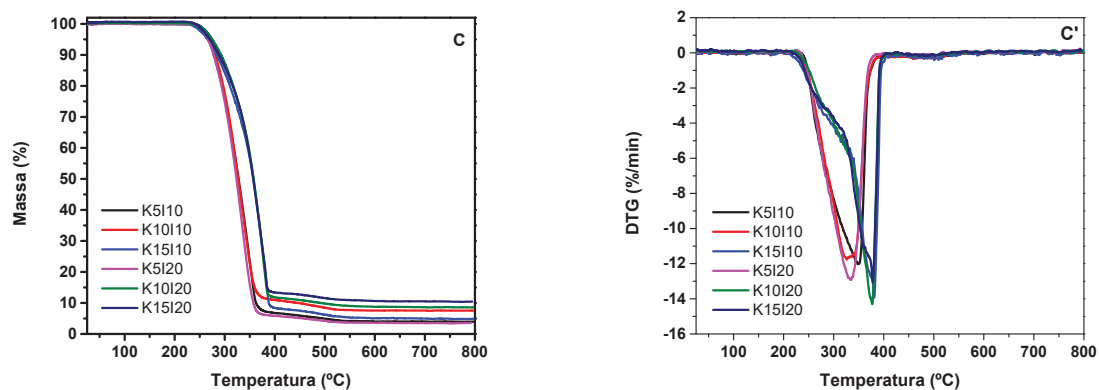


Figura 44 – Curvas de TG e DTG para os compósitos K5I10, K10I10, K15I10, K5I20, K10I20 e K15I20

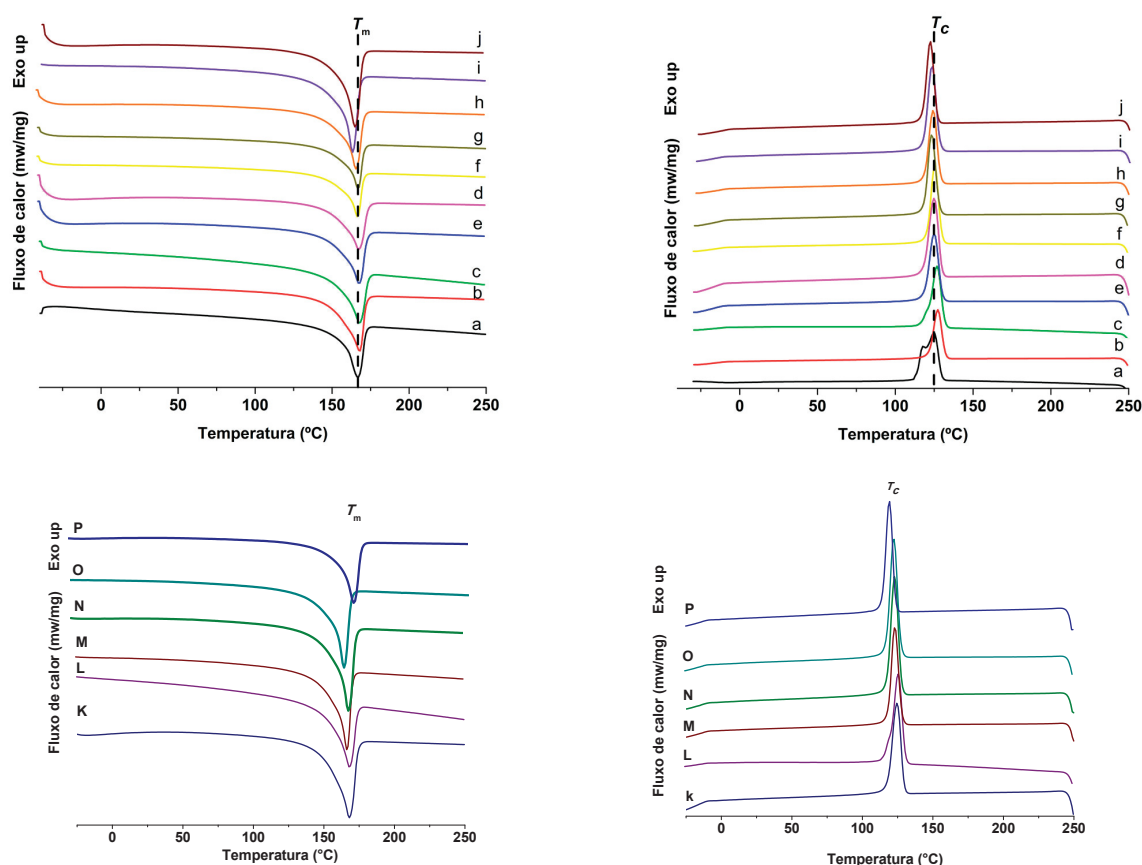


Figura 45 – DSC aquecimento e resfriamento curvas para iPP e compósitos com e sem compatibilizante.

a) iPP, b) K5, c) K10, d) K15, e) K15O10, f) K10O10, g) K15O10, h) K5O20, i) K10O20, j) K15O20, k) K5I10, l) K10I10, m) K15I10, n) K5I20, o) K10I20, p) K15I20

## APÊNDICE C – ESPECTROS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

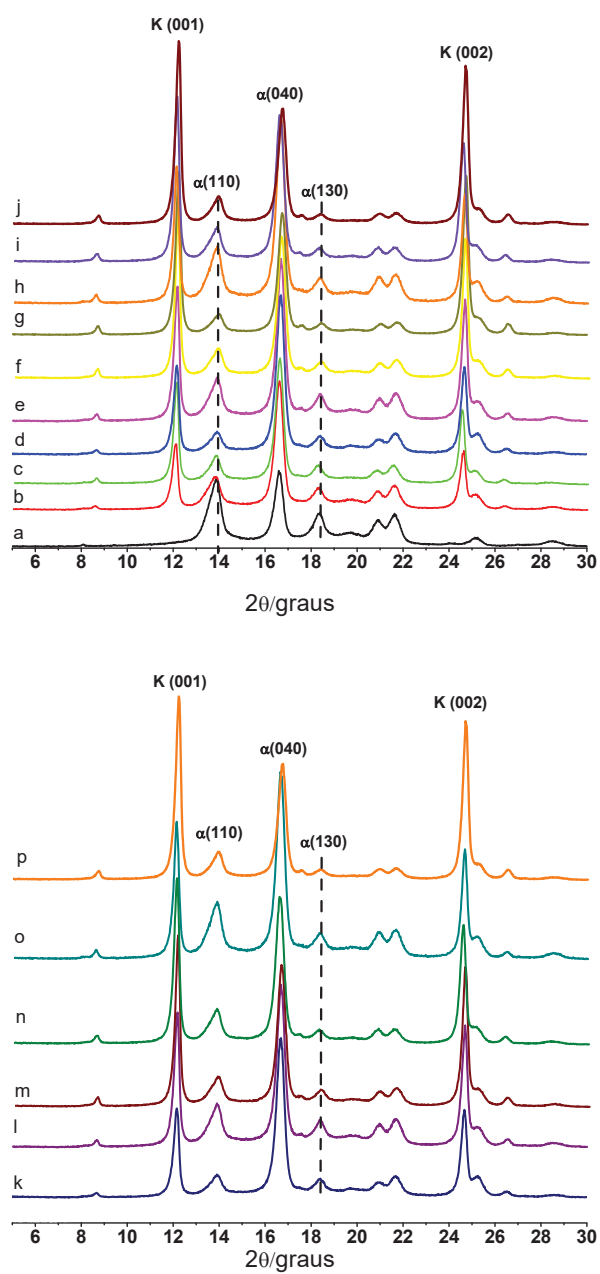
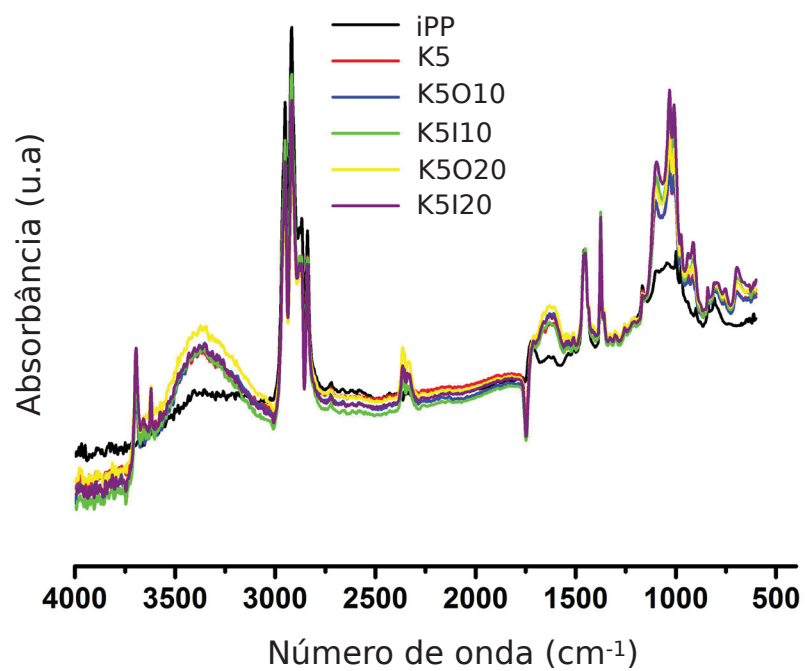


Figura 46 – Espectros de difração de raios-X para o iPP (a) e compósitos com e sem compatibilizante.

a) iPP, b) K5, c) K10, d) K15, e) K15O10 f) K10O10, g) K15O10, h) K5O20, i) K10O20, j) K15O20, k) K5I10, l) K10I10, m) K15I10, n) K5I20, o) K10I20, p) K15I20

**APÊNDICE D – ANÁLISE IVTF-ATR**

Figura 47 – IVTF-ATR para o iPP e para as amostras contendo Kaol funcionalizada



Fonte: O autor (2018).

## APÊNDICE E – ENSAIOS MECÂNICOS

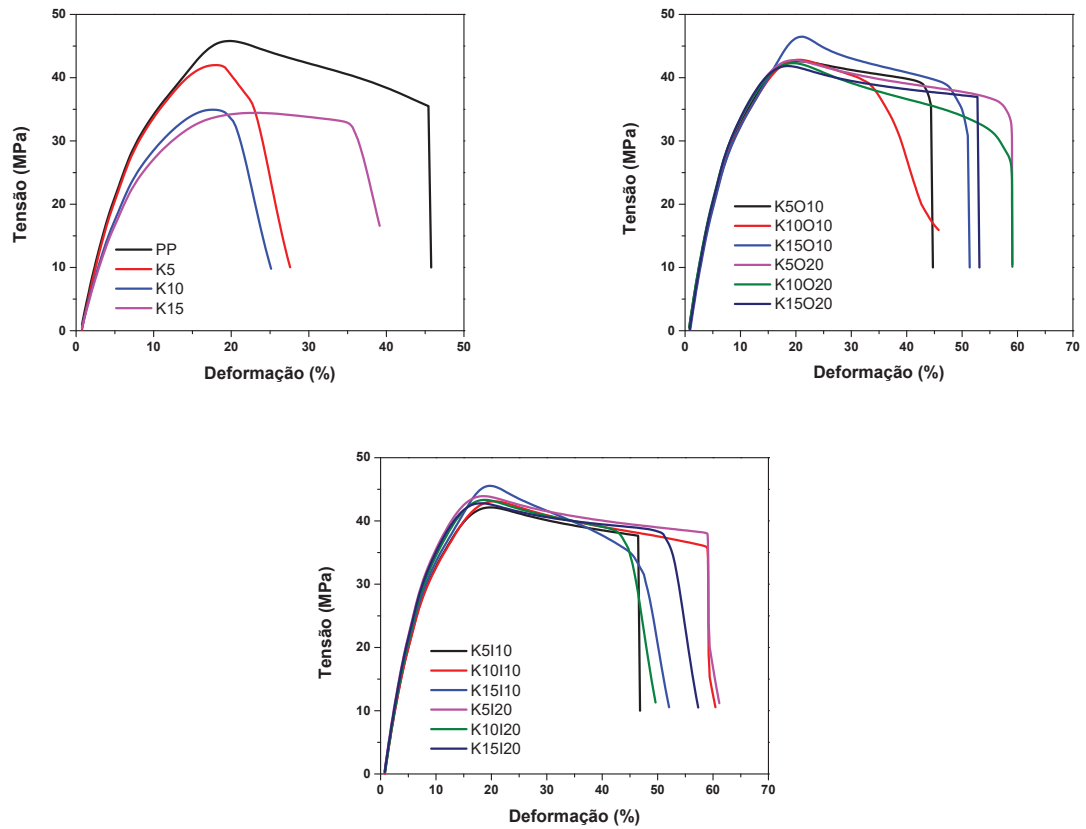


Figura 48 – Ensaio de tensão-deformação para o iPP e para as amostras funcionalizadas com OCTEO e IBTMS